



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE VYSOCE
HYDROFOBNÍCH POVLAKŮ NA HOŘČÍKOVÉ SLITINĚ
AZ91**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY HYDROPHOBIC COATINGS ON AZ 91
MAGNESIUM ALLOY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavlína Šomanová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1599/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Pavlína Šomanová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava a charakterizace vysoce hydrofobních povlaků na hořčíkové slitině AZ91

Zadání diplomové práce:

1. Provést základní literární rešerši přípravy superhydrofobních povlaků na hořčíku a jeho slitinách s důrazem na jejich využití v korozní ochraně.
2. Navrhnout a realizovat experimenty, které by vedly k přípravě superhydrofobních, nebo vysoce hydrofobních povlaků na slitině AZ91. Příprava povlaků bude realizována využitím chloridů kovů (např. ZnCl_2 , FeCl_3).
3. Charakterizace připravených povlaků s důrazem na korozní testy.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Pavlína Šomanová
student(ka)

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Hořčík a jeho slitiny mají řadu zajímavých vlastností, díky kterým mohou nalézt uplatnění v mnoha aplikacích (dopravní průmysl, medicína apod.). Nevýhodou těchto materiálů je vysoká rychlost koroze. Z tohoto důvodu je vyvíjeno úsilí dosáhnout vyšší korozní odolnosti různou úpravou hořčíku a jeho slitin. V posledních letech se jeví jako atraktivní řešení superhydrofobizace povrchu, mající za důsledek minimalizaci kontaktu s vodným prostředím.

V této diplomové práci byl vytvořen superhydrofobní povlak na hořčíkové slitině AZ91. První krok zahrnoval předúpravu povrchu AZ91 leptáním v roztoku SnCl_2 , nebo ZnCl_2 , po kterém následovala superhydrofobizace v prostředí ethanolového roztoku kyseliny stearové.

Povrchová morfologie a prvkové složení superhydrofobních povlaků byly analyzované pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu (SEM) a energiově disperzní analýzy (EDS). Dále byly zkoumány adhezní vlastnosti povlaků k substrátu AZ91 pomocí mřížkové zkoušky. Pro učení superhydrofobního charakteru byl změřen kontaktní úhel a úhel skluzu. Elektrochemická charakteristika povlaků byla stanovena pomocí potenciodynamické polarizace (PD) a elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). V neposlední řadě byla provedena analýza složení a zastoupení funkčních skupin v povlaku pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a analýza fázového složení povlaků pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD).

Výsledky ukázaly, že povlaky připravené leptáním nevykazují dobré korozní vlastnosti, třebaže jejich kontaktní úhel se pohyboval kolem 150° . Ke snížení korozní odolnosti vzorku mohlo dojít v důsledku nezískání požadované morfologie povrchu a nejspíše v důsledku nedostatečného navázání kyseliny stearové ve formě stearátu na povrch vzorku.

ABSTRACT

Magnesium and its alloys have many interesting properties and thanks to them it can be used in many applications (transport industry, medicine etc.). Disadvantage of these materials is their high corrosion rate. For this reason, there is an effort to achieve high corrosion resistance through different modifications of magnesium and its alloys. In recent years the superhydrophobization of the surface seem to be an attractive solution for this question. This type surface modification minimalize contact between the surface and water.

In this diploma thesis the superhydrophobic surface was created on the magnesium alloy AZ91. The first step included pretreatment of AZ91 surface by etching in solution of SnCl_2 or ZnCl_2 . Next step was superhydrophobization in the ethanolic solution of stearic acid.

The surface morphology and elemental analysis of the superhydrophobic coating were explored by use of scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The adhesion

properties of the coating on the AZ91 were analysed by means of scratching test. Contact and sliding angles were measured for superhydrophobic coatings. Electrochemical characterization of the coatings was determined using potentiodynamic polarization (PD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Finally, the analysis of composition and the functional groups was made using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and the phase composition analysis was performed using X-ray diffraction (XRD).

The results show that the coatings prepared by etching did not lead to good corrosion properties, even though the value of contact angle was about 150° . The reduction of corrosion resistance could be caused by not obtaining required surface morphology or insufficient binding of stearic acid in the form of stearate to the sample surface.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíková slitina AZ91, superhydrofobní povlaky, leptání, korozní ochrana, korozní testy

KEYWORDS

Magnesium alloy AZ91, superhydrophobic coatings, etching, corrosion protection, corrosion tests

ŠOMANOVÁ, Pavlína. *Příprava a charakterizace vysoce hydrofobních povlaků na hořčíkové slitině AZ91*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130766>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Leoš Doskočil.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Ráda bych velmi poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Leošovi Doskočilovi, Ph.D. za odborné vedení, dobré rady a vstřícnost a ochotu při konzultacích a za pomoc při zpracování této práce.

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	Hořčíkové slitiny.....	9
2.2	AZ91	9
2.3	Koroze hořčíku a jeho slitin	11
2.3.1	Prostředí koroze Mg a jeho slitin	12
2.3.1.1	Koroze Mg a jeho slitin ve vodném prostředí a v roztocích	12
2.3.1.2	Koroze Mg a jeho slitin na vzduchu	14
2.4	Povlakování Mg slitin	15
2.4.1	Superhydrofobní povlaky a jejich charakteristika.....	15
2.4.1.1	Superhydrofobicita.....	15
2.4.1.2	Smáčivost.....	16
2.4.1.3	Youngův model.....	16
2.4.1.4	Wenzelův model	18
2.4.1.5	Cassie-Baxterův model	20
2.4.2	Charakterizace superhydrofobních povlaků.....	21
2.4.2.1	Morfologie	21
2.4.2.2	Samočistící charakter	21
2.4.2.3	Antikorozní charakter	21
2.4.2.4	Mechanická a chemická stabilita povlaku.....	22
2.4.2.5	Adheze superhydrofobního povlaku	23
2.4.3	Superhydrofobní povrchy v přírodě	23
2.4.4	Aplikace superhydrofobních povlaků	25
2.4.5	Příprava superhydrofobních povlaků	27
2.4.5.1	Podmínky pro přípravu povlaku	27
2.4.5.2	Metody přípravy povlaku.....	29
2.4.5.3	Hydrotermální proces.....	29
2.4.5.4	Chemická depozice	29
2.4.5.5	Elektrochemická depozice	30
2.4.5.6	Leptání	30
2.5	Současný stav.....	31
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	34
3.1	Použitý materiál a příprava vzorků	34
3.1.1	Příprava vzorků.....	34
3.2	Charakterizace superhydrofobního povlaku	35
3.2.1	Mřížková zkouška.....	35

3.2.2	Kontaktní úhel.....	35
3.2.3	EIS.....	36
3.2.4	Potenciodynamické zkoušky	36
3.2.5	Povrchová a prvková analýza pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu SEM a energiově disperzní analýzy (EDS).....	37
3.2.6	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).....	37
3.2.7	Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	37
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	39
4.1	Mřížková zkouška/Hodnocení přilnavosti povlaku	39
4.2	Charakterizace superhydrofobního povlaku z hlediska kontaktního úhlu	40
4.3	Potenciodynamická zkouška	44
4.4	SEM a stanovení prvkového složení pomocí EDS	46
4.4.1	SEM a prvkové složení vzorku leptaným roztokem SnCl ₂	46
4.4.2	SEM a prvkové složení vzorku se superhydrofobním povrchem po leptání SnCl ₂	48
4.4.3	SEM a prvkové složení vzorku leptaným roztokem ZnCl ₂	49
4.4.4	SEM a prvkové složení vzorku se superhydrofobním povrchem po leptání ZnCl ₂	50
4.5	Hodnocení korozní odolnosti – Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).....	51
4.5.1	Hodnocení korozní odolnosti slitiny AZ91	52
4.5.2	Hodnocení korozní odolnosti vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl ₂ ...	54
4.5.3	Hodnocení korozní odolnosti vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání ZnCl ₂ ...	56
4.6	FTIR.....	59
4.6.1	FTIR vzorku se superhydrofobním povrchem po leptání SnCl ₂ a ZnCl ₂	59
4.7	XRD	61
4.7.1	Rentgenová difrakční analýza superhydrofobního povlaku po leptání SnCl ₂	61
5	ZÁVĚR.....	63
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	65
7	SEZNAM SYMBOLŮ	70

1 ÚVOD

Hořčíkové slitiny se dostaly do popředí zájmu odborné veřejnosti díky jejich dobrým mechanickým vlastnostem a primárně díky nízké hustotě. Tyto slitiny mají dobré využití v leteckém a automobilovém průmyslu nebo jako konstrukční materiál. Negativním aspektem této slitiny je její nízká korozní odolnost, která limituje její využití v rámci aplikací.

Za účelem zvýšení korozní odolnosti jsou hořčíkové slitiny povrchově upravovány povlakováním a dalšími povrchovými úpravami v podobě katodické ochrany, chemické konverze nebo anodické oxidace. U řady těchto metod často dochází ke vzniku pórů a prasklin, a tudíž penetraci vody či vlhkosti k povrchu slitiny. Tyto metody mají i potenciálně negativní vliv na životní prostředí nebo jsou v rámci průmyslové výroby nákladné. Alternativním řešením povrchové úpravy jsou superhydrofobní povlaky, které nabízejí redukci rychlosti koroze povrchu hořčíkové slitiny a zároveň nižší ekologické dopady a náklady. Tyto povlaky je možné připravit několika metodami, jako jsou elektrochemická depozice, hydrotermální proces, leptání nebo chemická depozice.

V rámci této práce byla zvolena povrchová úprava pomocí leptání slitiny v roztocích chloridů s následnou depozicí v ethanolovém roztoku kyseliny stearové. Účelem tohoto procesu bylo vytvoření superhydrofobního povlaku na povrchu slitiny AZ91. Superhydrofobní povlaky snižují smáčivost povrchu a snižují tak možnost kontaktu vody, respektive korozního média, s povrchem slitiny. Vykazují také samočistící efekt povrchu, dobrou mechanickou a chemickou stabilitu a korozní odolnost. Tyto povlaky se používají jako ochrana proti zamlžení nebo námraze, za účelem snížení odporu prostřední nebo jako senzory nebo antibakteriální povrchy.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořčíkové slitiny

Hořčík a jeho slitiny mají dobré slévárenské vlastnosti, dobrou obrobitelnost a také nízkou hustotu. Tyto slitiny vykazují i negativní vlastnosti, a to v oblasti nízké korozní odolnosti, tepelné roztažnosti, tažnosti a nízkou stabilitu při vyšších teplotách, a tudíž se projevují i zhoršením mechanických vlastností při vyšších teplotách.

Za účelem zlepšení mechanických vlastností hořčíkových slitin se používají aditivní, tzv. legující prvky. Legující prvky slouží ke zlepšení některých vlastností slitiny a zároveň k eliminaci, popřípadě potlačení některých negativních vlastností. Podle požadované změny se volí vhodný legující prvek. Legováním lze zlepšit modul pružnosti, tažnost, pevnost, odolnost proti korozi anebo snížit hodnotu hustoty slitiny až pod hodnotu hustoty čistého hořčíku. V rámci legování může docházet ke zlepšení jedné požadované vlastnosti a souběžně k zhoršení jiné vlastnosti. Výběr vhodného legujícího prvku je limitován i faktem, že hořčík vykazuje vysokou chemickou afinitu k některým prvkům a také faktem, že některé prvky jsou v hořčíku rozpustné. Nejrozšířenějšími legujícími prvky jsou hliník a zinek. [1], [2]

Hořčíkové slitiny se nejběžněji značí podle normy ASTM (American Society for Testing and Materials). V případě legujících prvků hliníku a zinku jsou nejběžnějšími slitinami hořčíkové slitiny značené jako AZ31, AZ61 a AZ91. První dvě písmena v tomto značení uvádí legující prvek (A – hliník, Z – zinek). Číslo následující za těmito písmeny, udává obsah legujícího prvku ve slitině v hmotnostních procentech (9 - 9 hm.% hliníku ve slitině, 1 – 1 hm.% zinku ve slitině). Tento systém značení může obsahovat i další písmena jako jsou A-E, která uvádí stupeň čistoty slitiny a uvádí se hned za zápisem AZ91. Písmeno A udává vysoký stupeň čistoty a E velmi nízký stupeň čistoty. Za tato označení je možné ještě uvést zkratku, která definuje způsob zpracování slitiny. [3]

Nejběžněji používané hořčíkové slitiny jsou slitiny na bázi Mg-Al. Do tohoto typu se přidávají další legující prvky, jako je zinek nebo mangan. Slitiny o tomto složení se používají jako konstrukční materiály v automobilovém nebo leteckém průmyslu. Nejpoužívanějšími slitinami na této bázi jsou slitina AZ91 a AZ31. [3]

2.2 AZ91

Hořčíková slitina typu AZ91 je společně se slitinou AZ31 v praxi nejběžněji používanou a nejznámější slitinou kategorie hořčíkových slitin na bázi Mg-Al-Zn. Tato slitina má heterogenní strukturu, která je tvořena substitučním tuhým roztokem hliníku a intermetalickou sloučeninou $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$. [2]

Jak je zmíněno výše, hlavními legujícími prvky této slitiny jsou hliník a zinek, jejichž podíl je u hliníku 9 hm.% a u zinku 1 hm.%. Slitina má dobrou slévatelnost a vysokou pevnost. Do teploty 120 °C slitina

vykazuje i dobré mechanické vlastnosti. Nad touto teplotou dochází ke zhoršení mechanických vlastností, a to díky nízké tepelné stabilitě fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. [1]

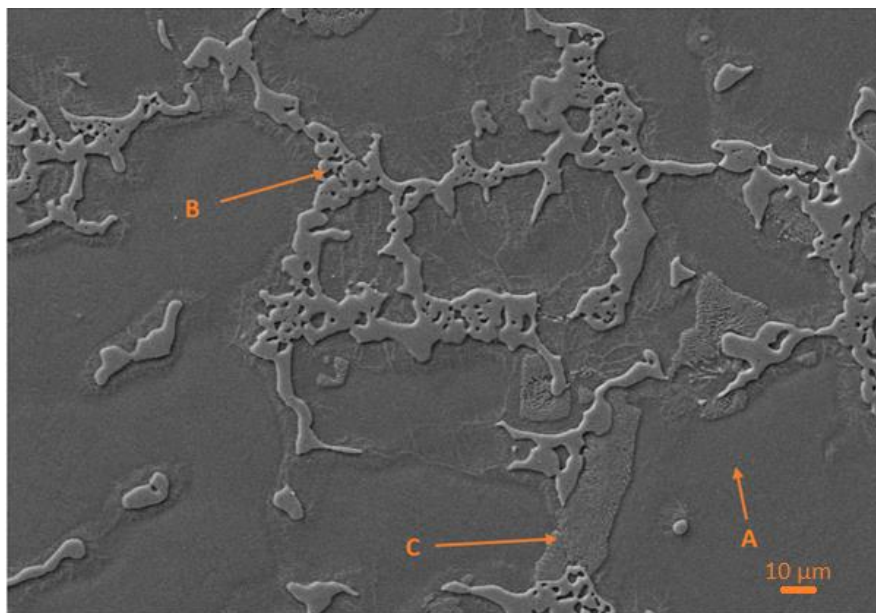
Hliník je nejběžněji používaný legující prvek v hořčikovými slitinách. Jeho rozpustnost v tuhém roztoku, který vytváří s hořčíkem, je 12,7 hm.%. Hliník zajišťuje zvýšení pevnosti slitiny a také podporuje zlepšení slévateľnosti a mechanických vlastností. Se zvyšujícím obsahem hliníku dochází také ke zvětšení obsahu intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, jinak značené jako fáze β . Negativním aspektem přítomnosti této fáze ve větším zastoupením je, že vykazuje vysokou křehkost, která je dána odlišnou krystalickou mřížkou. [3]

Druhou nejběžněji používanou legurou těchto slitin je zinek. Zinek se stejně jako hliník podílí na zlepšení výsledné pevnosti slitiny. Dalším pozitivním aspektem této legury je zvýšení korozní odolnosti, a to díky snížení obsahu železa a niklu. Maximální doporučený obsah zinku je do 3 hm.%, neboť při vyšším množství by mohlo docházet ke snížení korozní odolnosti. Vyšší podíl zinku také způsobuje nárůst hustoty a náchylnosti k růstu zrna. Stejně tak zvýšený obsah zinku vykazuje zvýšenou tendenci k tvorbě mikropórů a mikrotrhlin. V případě slitiny, která obsahuje mezi 7-10 hm.% hliníku, dochází při zvýšení obsahu zinku nad 1 hm.% k negativním projevům v podobě vzniku vnitřního pnutí ve slitině. [3]

Zinek se také v hořčikové slitině podílí na tvorbě primárního tuhého roztoku α -Mg. Zinek ve slitině difunduje do intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, ve které dochází i k částečné substituci hliníku a vzniká tak ternární intermetalická sloučenina $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}$, jinak také $\text{Mg}_{17}(\text{Al},\text{Zn})_{12}$. [4]

Jako další legující prvek je možno do slitin použít mangan, který se podílí na zlepšení korozních vlastností. Jeho podíl se pohybuje okolo 0,13 hm.%. Mangan je ve slitině přítomný v podobě intermetalické fáze typu AlMn , konkrétně dle dostupných studií jde o fáze Al_8Mn_5 a $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$. Principem této legury je, že z primárního tuhého roztoku vyváže železo a těžké kovy a tím dojde k potlačení jejich nepříznivých vlivů na výsledné vlastnosti slitiny. [4], [5]

Heterogenní struktura AZ91 (Obrázek č. 1) se skládá z intermetalické sloučeniny $\text{Mg}_{17}(\text{Al},\text{Zn})_{12}$, jinak zvané jako intermetalická fáze β a ze substitučního tuhého roztoku α -Mg v hexagonální těsně uspořádané mřížce (HCP, hexagonal close packed). V závislosti na tepelném zpracování slitiny se na hranicích jednotlivých zrn vylučuje intermetalická fáze β v podobě nerovnovážného eutektika $\alpha + \beta$ anebo v podobě diskontinuálního precipitátu. [5]



Obrázek č. 1 Snímek slitiny AZ91 pomocí SEM. A – α -Mg fáze, B – eutektikum $\alpha + \beta$, C – diskontinuální precipitát. [5]

2.3 Koroze hořčíku a jeho slitin

Jak bylo zmíněno výše, hořčíkové slitiny jsou v poslední době díky jejich dobrým vlastnostem a velmi nízké hustotě často používány v oblasti biologických materiálů, automobilovém, leteckém průmyslu a dalších. Nevýhodou této slitiny je její nízká korozní odolnost. Díky vysoké afinitě hořčíku ke kyslíku, dochází v suché atmosféře na povrchu substrátu ke vzniku tenké vrstvy MgO. Nicméně, v případě, že se hořčíkový substrát vyskytuje v prostředí i s relativně nízkou vlhkostí vzduchu, dochází k hydrataci vrstvy MgO a vzniká vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$, která má nízkou adhezi ke kovu. Z tohoto důvodu podléhá hořčík a jeho slitiny ve vlhkém vzdušném prostředí a ve vodných roztocích rychle korozi. [6]

Hořčík se také, stejně jako řada dalších kovů nebo slitin, na povrchu pasivuje ochranným filmem, který ho do jisté míry chrání před korozi. Takový ochranný film by měl povrch kovu chránit před vnějším tokem kationtů a před vnitřním tokem aniontů a oxidantů, které způsobují poškození kovu. Výsledná struktura a složení tohoto filmu, které je ovlivněno vnějším prostředím a způsobem metalurgické výroby, pak určuje jeho ochrannou schopnost. [7]

Metalurgické hledisko zahrnuje přidavek legujících prvků do slitiny, přítomnost nečistot a možnost ovlivnění mikrostruktury výsledné slitiny. Pomocí metalurgického zpracování je možné ovlivnit a zlepšit korozní odolnost výsledné slitiny. [7]

2.3.1 Prostředí koroze Mg a jeho slitin

Většina kovů má jistou míru korozní stability v různých korozních prostředích, a tudíž v jistých prostředích vykazují vysokou korozní odolnost. Ať už se jedná o atmosférický vzduch, zásadité nebo kyselé roztoky. Oproti tomu v jiných prostředích podléhají korozi rychle. V případě hořčíku je rozsah těchto prostředí, ve kterých hořčík vykazuje vysokou korozní odolnost, poměrně úzký. Jako příklad lze uvést, že hořčík je v zásaditém roztoku poměrně stabilní. Nicméně v neutrálním a kyselém prostředí dochází k jeho rozpouštění s poměrně vysokou rychlostí. [7]

2.3.1.1 Koroze Mg a jeho slitin ve vodném prostředí a v roztocích

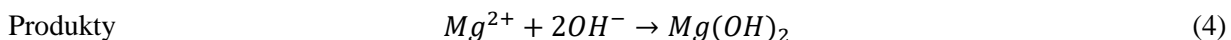
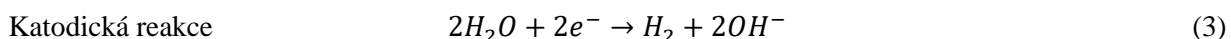
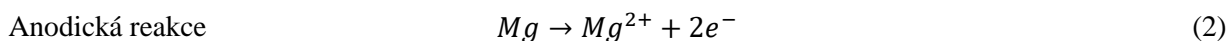
Koroze hořčíku a jeho slitin ve vzdušném prostředí při pokojové teplotě je zanedbatelná, a to až do momentu není-li přítomna voda nebo vzdušná vlhkost.

Samotné rozpouštění hořčíku a jeho slitin ve vodě, popřípadě ve vodném prostředí, probíhá elektrochemickou reakcí s vodou za vzniku hydroxidu hořečnatého a plynného vodíku. Tento mechanismus do jisté míry není ovlivněn koncentrací kyslíku v daném vodném prostředí. Oproti tomu v případě vystavení hořčíku atmosférické korozi je přítomnost kyslíku, a tudíž i jeho koncentrace, důležitým faktorem. [7]

Následující reakce popisuje celkový průběh této elektrochemické reakce (1). [7]



Tuto celkovou reakci lze rozepsat na sled dílčích reakcí (2), (3) a (4). [7]



Koroze a korozní vlastnosti hořčíku a jeho slitin ve vodném prostředí jsou závislé na teplotě. S rostoucí teplotou vodného prostředí roste i rychlost koroze hořčíku i jeho slitin. V případě teploty vody 100 °C dochází k velmi silné korozi hořčíku. Teplota také ovlivňuje výslednou rychlost difúze. Ve vodě dochází k vytvoření ochranné vrstvy na substrátu, která je tvořena korozními produkty v podobě oxidu nebo hydroxidu hořečnatého. Když je hodnota pH prostředí nižší než 10,5 dochází k vytvoření povrchové vrstvy, která není stabilní a je tvořena oxidy nebo hydroxidy hořčíku. Jeli hodnota pH prostředí vyšší než 10,5 je povrchová vrstva tvořena hydroxidem hořečnatým a je stabilní. [7], [8], [9]

V případě uvedeného vodného prostředí, které má hodnotu pH nižší než 10,5, dochází ke vzniku napětí ve zformovaném filmu. Vzniklé napětí způsobuje trhliny filmu. Vlivem těchto trhlin dochází k porušení filmu a ke korozi. Během této koroze dochází k uvolnění plynného vodíku, který způsobuje separaci ochranného filmu od povrchu substrátu. Jakmile je pH vodného prostředí vyšší než 10,5 je vytvořena pasivací vrstva hydroxidu hořečnatého, která již je stabilní a tato vrstva vzniklé trhliny uzavírá. [9]

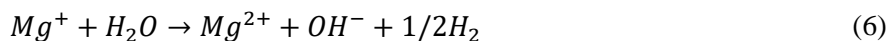
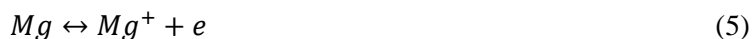
Stejně tak podléhá hořčík korozi vlivem většiny kyselin. Ve zředěných roztocích silných a středně slabých kyselin dochází k rychlému rozpouštění hořčíku. Výjimkou jsou kyselina chromová a fluorovodíková. V případě kyseliny fluorovodíkové dochází k pomalému rozpouštění hořčíku díky pasivaci jeho povrchu za vzniku filmu tvořeného MgF_2 . Tento nerozpustný povrchový film chrání substrát před dalším napadením a díky tomu je hořčík odolný vůči kyselině fluorovodíkové. [7]

Co se týče zásaditých roztoků je hořčík chráněn filmem z hydroxidu hořečnatého. Tento film je silně alkalický a díky tomu má sloučenina $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nízkou tendenci vzdát se svého protonu vůči silné alkálii. Proto tento film poskytuje dobrou ochranu hořčíku i v případě silného zásaditého roztoku o vyšší teplotě. [7]

Koroze hořčíku v roztocích, které obsahují specifické ionty, je odlišná. Odolnost Mg a jeho slitiny proti korozi je ovlivněna druhem a koncentrací iontů v roztoku. V případě roztoků obsahujících ionty alkalických kovů nebo kovů alkalických zeminy jako jsou chromany, fluoridy, křemičitany, dusičnany a další, nedochází téměř k žádné korozi nebo velmi malé. Fluoridy, chromany, fosforečnany nebo křemičitany se používají na povrchovou úpravu hořčíku v podobě eloxování, kdy je na jeho povrchu vytvořen ochranný film. Oproti tomu chloridy, bromidy, jodidy a sírany ve vodném prostředí urychlují korozi hořčíku. [10]

Téměř všechny soli těžkých kovů urychlují korozi hořčíku. Přítomnost kationtů těžkých kovů zvyšuje korozní rychlost, a tak i rozsah korozního napadení. Důvodem je, že dochází k vyloučení těchto iontů na povrchu substrátu a vzniku tak mikročlánku. Anionty jsou hodnoceny z hlediska, zda s hořčíkem vytváří rozpustné či nerozpustné sloučeniny. Do nerozpustných sloučenin jsou řazeny fluoridy, fosforečnany, dusičnany a chromany. Tyto sloučeniny vytvářejí na povrchu substrátu ochrannou vrstvu, čímž dojde ke snížení korozní rychlosti. Mezi rozpustné sloučeniny se řadí chloridy, bromidy a sírany. Tyto sloučeniny na povrchu substrátu nevytvářejí ochranný film a korozní rychlost zvyšují. Při působení roztoku s těmito ionty dochází k rozpadu ochranné vrstvy hydroxidu hořečnatého a dochází tak ke korozi na celém povrchu rovnoměrně. [10], [7]

V případě rozpouštění hořčíku v roztoku NaCl nebo Na_2SO_4 hraje významnou roli přirozeně vytvořený ochranný film $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Přítomné chloridové ionty tento film aktivují a zvětšují jeho narušené oblasti i elektrochemickou reakční rychlost hořčíku na jednomocné ionty. Díky tomu dochází ke zvýšení rychlosti koroze. Tento proces je popsán v rovnicích (5) a (6). Síranové ionty SO_4^{2-} působí analogickým způsobem, akorát s nižší účinností nežli chloridové ionty Cl^- . [7]



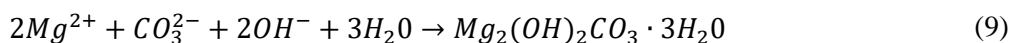
2.3.1.2 Koroze Mg a jeho slitin na vzduchu

U koroze hořčíku a jeho slitin na vzduchu hraje největší roli relativní vlhkost vzduchu. Byly provedeny experimenty (7), podle kterých v případě relativní vlhkosti vzduchu 10 % se neprojevovaly žádné příznaky povrchové koroze ani po 18 měsících. Když byla relativní vlhkost vzduchu navýšena na 30 %, tak již docházelo k výskytu známek povrchové koroze. U relativní vlhkosti vzduchu 80 % již byla povrchová koroze značná. Film krystalického hydroxidu hořečnatého se na substrátu začíná tvořit při hodnotě relativní vlhkosti vzduchu 93 % a výše. Co se týče struktury ochranného filmu, tak byly stanoveny ochranné účinky více a méně uspořádaného filmu. Filmy, které mají nižší uspořádání, vykazují vyšší ochranu nežli filmy s lépe uspořádanou strukturou. Důvodem je, že filmy, které nemají hranice zrn, odolávají pohybu iontů lépe nežli krystalické filmy. [7]

Na korozi a tvorbu ochranných filmů ve vzdušném prostředí má vliv i obsah CO_2 a SO_2 ve vzduchu. Byl prokázán inhibiční účinek CO_2 na korozi ve vlhkém vzduchu. Na začátku přítomnost CO_2 ve vzduchu podporuje korozi hořčíku a zvyšuje tak korozní napadení. Nicméně rychlost koroze v přítomnosti CO_2 s rostoucí dobou expozice klesá. Zvýšení koroze na počátku je vysvětlována protolýzou kyseliny uhličitě, což způsobuje pokles hodnoty pH povrchového elektrolytu. Díky tomuto snížení pH dochází ke zvýšení rychlosti rozpouštění tohoto uhličitánového povrchového filmu. Protolýza kyseliny uhličitě je znázorněna v rovnicích (7) a (8). [7]



Zpomalení korozní rychlosti při delší expozici vzorku CO_2 je vysvětleno přítomností hydroxidových iontů. Tyto hydroxidové ionty jsou generovány buď katodickou reakcí, nebo rozpouštěné z filmu a mohou v reakci s kyselinou uhličitou vytvářet uhličitany. V přítomnosti CO_2 dochází ke vzniku hydroxid-uhličitánu hořečnatého. Tento vznik je znázorněn v rovnici (9). K vytvoření hydroxid-uhličitánu hořečnatého může také docházet při reakci hydroxidu hořečnatého s CO_2 a vodou. Tento film je silnější, než film tvořen hydroxidem hořečnatým a narušuje katodickou i anodickou reakci, čímž dochází ke snížení korozní rychlosti s dobou expozice vzorku CO_2 . [7]



Rychlost koroze u čistého hořčíku a hořčíkové slitiny je v rámci vystavení jejich povrchu vzduchu mírně odlišná. Rozdíl korozní odolnosti slitin a čistého hořčíku je v tom, že v hořčíkových slitinách jsou přítomny i další fáze, které zlepšují korozní odolnost. Ochranné filmy, které se vytvářejí na slitinách, jsou složením odlišné od filmů vytvořených na čistém hořčíku. V těchto filmech jsou složky legujících a dalších prvků jako jsou Al, Mn a Zn. Bylo stanoveno, že pasivační film vytvořený na hořčíkové slitině AZ91, vykazoval vyšší odolnost proti korozi vzniklé působením chloridových iontů nežli pasivační film na čistém hořčíku. [7]

Ochranný film na povrchu substrátu, který vzniká působením vzduchu, je složen z vrstevnaté struktury. Tato struktura je složena z vrstev MgO/Mg-Al-oxidu/substrát. Vrstva bohatá na MgO je ztenčena vlivem přítomnosti Al. Důvodem je, že Al má vysokou tendenci tvořit stabilní pasivační film. I v tomto případě funguje přítomný CO₂ jako inhibitor koroze. [7]

2.4 Povlakování Mg slitin

Pro zlepšení korozní odolnosti kovů a jejich slitin se používá řada metod jejich povrchové úpravy. Takovými metodami jsou chemická konverze, anodická oxidace, katodická ochrana nebo galvanické pokovování. Jednou z metod studovanou v posledních letech jako efektivní způsob povrchové antikorozní ochrany Mg slitin je tvorba superhydrofobních povlaků. [11]

Nicméně, během těchto výše uvedených metod často dochází ke vzniku póru a prasklin a dochází tak k penetraci vody nebo vlhkosti a zhoršení korozních vlastností. Stejně tak je řada těchto procesů omezena z důvodu jejich potenciálních negativních vlivů na životní prostředí a lidské zdraví. Vhodným způsobem povrchové úpravy je z hlediska životního prostředí právě zmíněná katodická ochrana. Nicméně tento proces je v rámci povrchových úprav velkých ploch v průmyslu velmi nákladný. Superhydrofobní povlaky nabízejí jistou možnost řešení a redukci koroze povrchu hořčíkového substrátu. Stejně tak je šetrnější vůči životnímu prostředí a cenově dostupnější. Existuje několik metod pro vytváření superhydrofobních povlaků jako je leptání, elektrodepozice, chemické reakce, hydrotermální reakce a další. [11], [12], [13]

2.4.1 Superhydrofobní povlaky a jejich charakteristika

2.4.1.1 Superhydrofobicita

Pojem superhydrofobicita a hydrofobicita společně s termínem smáčivosti jsou termíny, které definují vlastnosti povrchu pevných látek a jejich výsledné použití. [12]

Hydrofobicita a hydrofilita jsou základní termíny, které popisují afinitu kapky vody k povrchu pevné látky a stanovují se pomocí kontaktního úhlu. Tento úhel je definován jako úhel, který svírá rozhraní kapaliny a pevné látky s rozhraním kapaliny a páry. Je-li velikost tohoto úhlu do 90 °, tak se jedná o hydrofilní

povrch. Je-li velikost tohoto úhlu nad 90° , jedná se o hydrofobní povrch. Superhydrofobní povrch je pak definován velikostí kontaktního úhlu nad 150° . Na hydrofilním povrchu dochází ke smáčení povrchu a případně i k proniknutí kapaliny do pórů a k nasycení daného povrchu. Oproti tomu u hydrofobních povrchů dochází k menšímu smáčení povrchu a odpuzování kapaliny od povrchu a vytvoření tak sférického tvaru koule kapaliny. [12]

Obecně je stanoveno, že superhydrofobní povrch je takový povrch, kde kapalina svírá s povrchem pevné látky kontaktní úhel vyšší než 150° a úhel skluzu je menší než 10° . Kontakt kapky kapaliny s povrchem je minimální a kapalina tak vytváří sférický tvar koule. Tento fakt je spjat s povrchovým napětím, kdy molekuly v kapalině na sebe vzájemně působí stejně velkou silou, která se výsledně vyruší. Na rozhraní kapaliny pak nejsou další vnější molekuly, a proto není výslednice sil nulová, což vede k vtahování molekul do středu kapaliny namísto do ovzduší. Dochází tak ke vzniku tvaru koule a zároveň na povrchu vzniká tlak, což ve výsledku působí, že je na povrchu kapaliny vytvořený povrch v podobě tenké blány. Tento jev pramení z faktu, že veškeré látky se snaží mít co nejnižší volnou energii. V důsledku toho se kapky snaží mít co nejmenší povrch k objemu. [25]

Superhydrofobní povrchy jsou díky své odpudivosti vůči vodě, samočisticímu efektu a antikontaminačním vlastnostem používané v široké škále aplikací. Používají se pro vytvoření samočisticího povrchu, povrchu s korozní odolností, k separaci vody a oleje, k vytvoření nezamrzajícího povrchu a další. [12]

2.4.1.2 Smáčivost

Smáčivost povrchů pevných látek a fyzikální interakce mezi pevnou látkou a kapalinou mohou být popsány pomocí Youngovy, Wenzelovy a Cassie-Braxetovy rovnice neboli fyzikálními modely. Youngův model je definován pro ideální hladký povrch. Wenzelův model zohledňuje povrchovou drsnost. Cassie-Braxetův model se používá v případě, kdy je kapalina na povrchu s texturovanou strukturou a zároveň je mezi povrchem a kapalinou zachycen vzduch. [12], [30]

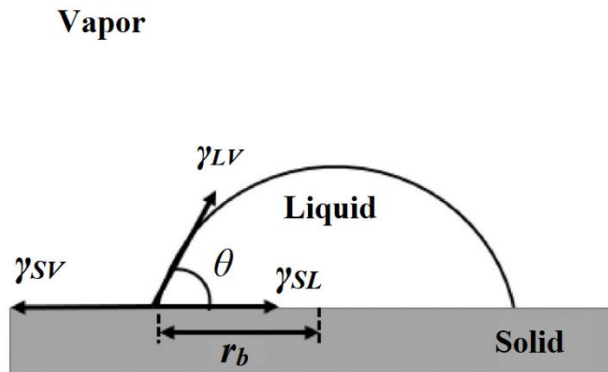
Samotný termín smáčivost je definovaný jako schopnost kapaliny se rozprostřít po co největší ploše povrchu pevné látky v důsledku povrchového napětí. Smáčivost je tedy ve výsledku určena hodnotou kontaktního úhlu, respektive kontaktem na povrchu materiálu. Cílem přípravy superhydrofobního povlaku je, aby výsledný kontaktní úhel nabýval co nejvyšších hodnot, a kapalina tak byla v kontaktu s povrchem pevné látky na co nejmenší ploše. [30]

2.4.1.3 Youngův model

Youngův model slouží k popisu kontaktního úhlu mezi kapalinou a hladkým, homogenním, izotropním a rigidním pevným povrchem. V tomto modelu je použit předpoklad, že kapalina, která obklopuje pevný

povrch je s daným povrchem nereaktivní. A nedochází zde k žádným chemickým reakcím, rozpouštění, přeskupujícím reakcím zahrnující fáze, molekuly nebo funkční skupiny. [30]

Youngův model byl odvozen Whymanem a spol. na základě termodynamických modelů. Na hladký a homogenní povrch byla aplikována kapka vody (obrázek č. 2). Kde γ_{LV} je povrchové napětí systému kapalina-pára, γ_{SL} je povrchové napětí systému pevná látka-kapalina a γ_{SV} je povrchové napětí systému pevná látka-plyn. A θ je kontaktní úhel a r_b je poloměr dané kapky. [30], [31]



Obrázek č. 2 Youngův model smáčivosti [30]

Objem a plocha povrchu rozhraní kapalina-vzduch jsou dány rovnicemi (10) a (11). [30]

$$V = \frac{\pi r_b^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad (10)$$

$$S = 2\pi r_b^2 (1 - \cos \theta) \quad (11)$$

Gibbsova volná energie, která determinuje termodynamický potenciál kapky, je dána rovnicí (12). Ve které je možné uvést část $(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})$ jako konstantní parametr značený k , kdy po této úpravě získáme rovnici (13). [30]

$$G = \gamma_{LV}S + \pi(r_b \cos \theta)^2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \quad (12)$$

$$G = \gamma_{LV}S + \pi(r_b \cos \theta)^2k \quad (13)$$

Za předpokladu, že je objem kapek V konstantní, lze vyhodnotit Gibbsovu volnou energii rovnicí (14). Která vznikla dosazením rovnic (10) a (11) do rovnice (13). [30]

$$G = \left[\frac{9\pi V^2}{(1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)^2} \right]^{\frac{1}{3}} (2\gamma_{LV} - k(1 + \cos \theta)) \quad (14)$$

Při derivaci rovnice (14) je výsledná hodnota derivace rovna 0, z čehož plyne vztah pro rovnovážný kontaktní úhel kapky a pevného povrchu uvedený v rovnici (15). Ve výsledku lze říct, že podle této základní Youngovy rovnice je kontaktní úhel závislý na termodynamické rovnováze mezifázového napětí rozhraní pevná látka-kapalina-pára. Podle této rovnice je zřejmé, že povrchové napětí vody a jejího okolí, čímž je nejčastěji vzduch, je fixní. Snížení povrchového napětí pevné látky vede ke zvýšení hodnoty kontaktního úhlu. [12], [30]

$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (15)$$

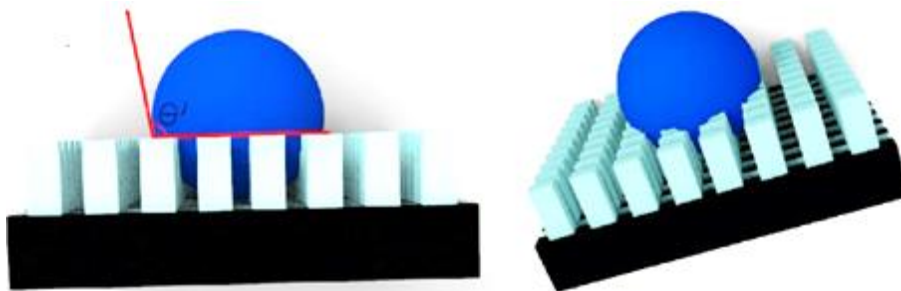
V případě práce v nano a mikro měřítku je pak potřeba výsledný vzorec pro rovnovážný kontaktní úhel upravit. Výslednou úpravu popisuje rovnice (16). [30]

$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} - \frac{\sigma\gamma_{LV}}{r_b} \quad (16)$$

Pro docílení vysoké hodnoty kontaktního úhlu a celkově superhydrofobního charakteru jsou stěžejní vysoká povrchová drsnost a nízká hodnota povrchové energie pevné látky. [12]

2.4.1.4 Wenzelův model

Wenzelův model je modifikovaná forma Youngova modelu, která zohledňuje drsnost homogenního povrchu materiálu. Pro zohlednění drsnosti povrchu zavedl Wenzel faktor drsnosti značený r . Tento model kvantitativně stanovuje hodnotu kontaktního úhlu kapky kapaliny, která zcela zaplňuje mikroskopické drážky a nerovnosti povrchu. Hlavní rozdíl tohoto modelu oproti Youngovu modelu je, že zohledňuje drsnost povrchu, kterou může kapalina penetrovat, aniž by došlo ke vzniku lokálních kapilárních efektů. Z tohoto důvodu nelze tento model aplikovat v případě, pokud kapka kapaliny nepenetruje do dutin a prostor v drsnostech povrchu. Vlivem různých pochodů může dojít k přechodu, kapky aplikované na povrchu, z jednoho smáčivého modelu do druhého modelu. Smáčení povrchu podle Wenzelova modelu je uvedeno na obrázku č. 3, kde je znázorněna povrchová drsnost a její interakce s kapkou kapaliny. [30]



Obrázek č. 3 Wenzelův model smáčivosti, interakce kapka – povrch. [30]

Výsledná oblast interakce kapky kapaliny s povrchem substrátu je určena velikostí plochy podle rovnice (17). Kde r značí faktor drsnosti povrchu a v případě Wenzelova modelu nabývá vždy hodnoty vyšší než 1, $r > 1$. Faktor drsnosti povrchu r je definován jako poměr aktivní části povrchu materiálu ku celkové ploše povrchu. Respektive lze faktor drsnosti vyjádřit jako poměr plochy drsného povrchu ku ploše hladkého povrchu, jak je uvedeno v rovnici (18). [30], [31]

$$S = \pi(r_b \sin \theta)^2 r \quad (17)$$

$$r = \frac{S(\text{drsný povrch})}{S(\text{hladký povrch})} \quad (18)$$

Wenzelův model zahrnuje i konstantu značenou písmenem k , která je daná faktorem drsnosti r a $(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})$, jak uvádí rovnice (19). [30]

$$k = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \quad (19)$$

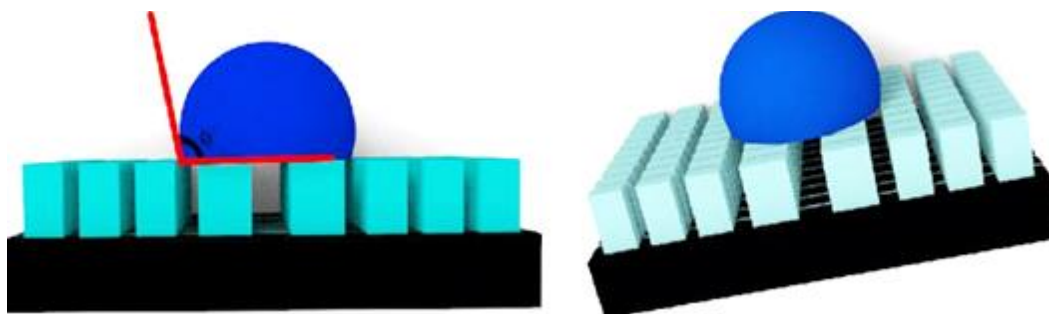
Výslednou rovnici definující velikost kontaktního úhlu v rámci Wenzelova modelu lze určit podle rovnice (20). Kde $\cos \theta_E$ je rovnovážný kontaktní úhel mezi kapkou a pevným povrchem vycházející z Youngova modelu. [30]

$$\cos \theta' = \frac{k}{\gamma_{LV}} = r \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta_E \quad (20)$$

Z této rovnice vyplývá, že hydrofobní vlastnosti porostou s nerovností povrchu.

2.4.1.5 Cassie-Baxterův model

Wenzelův model zohledňoval drsnosti povrchu pouze v případě homogenních povrchů. Cassie-Baxterův model však zahrnuje i heterogenní povrchy s povrchovou drsností. Stěžejní odlišnost těchto dvou modelů spočívá v tom, že Cassie-Baxterův model je aplikován v případě, kdy je v prostoru mezi kapkou kapaliny a povrchem zachycen vzduch. Zatímco v případě Wenzelova modelu kapalina penetrovala i do prostor mezi povrchovými drsnostmi a smáčela tak celý povrch. Cassie-Baxterův model smáčivosti je znázorněn na obrázku č. 4. [30], [31]



Obrázek č. 4 Cassie-Baxterův model smáčivosti, interakce kapalina-povrch. [30]

Principiálně je v tomto modelu předpokládáno, že kapka kapaliny je v kontaktu s povrchem pouze na plochách povrchových drsností, které mohou být ve formě drážek. Mezi těmito drážkami je zachycen vzduch v podobě vzduchových kapes. A tudíž tato část povrchu substrátu není smáčena kapalinou. [31]

Samotný model byl odvozen Whymanem a spol. na základě termodynamického modelu. V tomto modelu je konstanta k vyjádřena jako suma jednotlivých ploch a korespondujících konstant. Tato konstanta k je vyjádřena v rovnici (21) kde ve většině aplikací je $n = 2$. [30]

$$k = \sum_{i=1}^n f_i (\gamma_{i,SV} - \gamma_{i,SL}) = \gamma_{LV} \cos \theta' \quad (21)$$

Výsledná rovnice pro vyjádření kontaktního úhlu, která je aplikovatelná na kteroukoliv morfologii povrchu, je uvedena v rovnici (22). V této rovnici je uvedena konstanta značena f , která určuje plochu, která je v kontaktu s povrchem materiálu. Výsledná hodnota kontaktního úhlu roste s rostoucí plochou vzduchových kapes čili s plochou materiálu, která není smáčená kapalinou. [30], [31]

$$\cos \theta_c = \sum_n f_n \cos \theta_n \quad (22)$$

2.4.2 Charakterizace superhydrofobních povlaků

2.4.2.1 Morfologie

Mikrostruktura povrchu povlaku je složena z husté pórovité struktury o velikosti póru přibližně 1- 2 μm a s jejich nahodilou distribucí. Celková struktura povrchu je složena z kombinace mikro a nano struktury. Tato speciální mikro/nanostruktura je důvodem hrubého povrchu, který je nezbytný pro vytvoření superhydrofobního povlaku.

Obecně lze říct, že faktor drsnosti hraje významnou roli pro stanovení smáčivosti povrchu povlaku. Výsledná hrubost povlaku zlepšuje jak hydrofobicitu, tak hodnotu kontaktního úhlu mezi povrchem povlaku a kapkou kapaliny. Pro určení charakteru smáčivosti povlaku se primárně používá stanovení struktury povlaku a jejích základních parametrů. Důvodem je, že stanovení parametrů struktury, jako je členitost, pórovitost nebo výška jednotlivých objektů je velmi jednoduché. [19]

2.4.2.2 Samočistící charakter

Samočistící vlastnost superhydrofobních povlaků je jedna ze stěžejních vlastností pro jejich aplikace. Principem této vlastnosti je, že nečistoty na povrchu jsou odstraněny společně se sklouzávající kapkou vody. [21]

Samočistící schopnost je důležitá pro použití těchto povlaků pro aplikace, kde je požadavek na odolnost proti nečistotám. Tato vlastnost je využitelná v rámci výroby čelních skel, nátěrů na solární články nebo jako ochrana proti biologickému znečištění a další. Superhydrofobní povrch chrání solární články před degradací způsobenou přítomností prachu a částic nahromaděných na panelech. Použití těchto povrchů není vhodné pro materiály k běžnému a opakovanému použití. Samočistící vlastnost vyplývá ze specifické mikro/nanostruktury povlaku. Během opakovaného použití, popřípadě vystavení povrchu působení vnější síly, by mohlo dojít k narušení této struktury a ke ztracení této vlastnosti. [21]

2.4.2.3 Antikorozní charakter

Superhydrofobní povlaky se připravují za účelem vytvoření antikorozního povlaku na kovech. Za tímto účelem byly studovány dvě varianty, jak může dojít ke korozi. První je koroze ponorem do korozního roztoku a druhá je koroze, kdy je kov vystaven vlhkému vzdušnému prostředí. [22]

V případě, že dojde ke kontaktu samotného kovového materiálu s korozním roztokem, dochází k tomu, že korozní ionty způsobí rychlou korozi povrchu. Superhydrofobní povlaky poskytují substrátu antikorozní ochranu vlivem své morfologie a prostřednictvím jejich chemického složení. Při ponoření substrátu s povlakem do korozního roztoku má primárně vliv na antikorozní chování přítomnost dlouhých řetězců s hydrofobními skupinami. [22]

V druhém případě korozního prostředí, a to vystavení substrátu vlhkému prostředí, dochází vlivem změny teploty a kondenzaci páry k vytvoření elektrolytického filmu na povrchu substrátu. Vlivem tohoto filmu dochází k náhlému nárustu korozní rychlosti. Když je na povrchu substrátu přítomný superhydrofobní povlak, dochází na něm k vytvoření kapek během kondenzace par. Tyto kapky jsou navzájem izolovány ve struktuře povlaku a elektrony se nemohou volně pohybovat. Díky tomu je elektrochemická reakce potlačena a dochází tak k poklesu korozní rychlosti. [12], [23]

V rámci koroze vlivem vzdušné vlhkosti bylo stanoveno, že příznivější vliv na antikorozi odolnost vykazuje povrchová morfologie povlaku nežli jeho chemické složení. [12], [23]

Superhydrofobní charakter povlaku je závislý na dříve už zmíněné mikro/nanostruktuře. Díky této struktuře jsou tyto povlaky odolné vůči řadě kyselin, zásad a solných roztoků. Na druhou stranu nevykazují dobré mechanické vlastnosti, respektive mechanickou robustnost. V případě, že dojde k narušení mikrostruktury vlivem působení vnější síly, dochází k výraznému poklesu odpudivosti vody povlakem. Stejně tak může dojít k narušení vlastností povlaku vlivem vzniku defektů a trhlin. V případě, že dojde ke vzniku trhliny, může dojít k poklesu antikoročních ochranných vlastností povlaku. Skrze trhlinu začnou penetrovat korozní ionty k samotnému hořčíkovému substrátu. Z tohoto důvodu je třeba, aby i superhydrofobní povlak byl mechanicky odolný a snížilo se tak riziko vzniku trhlin a defektů. [24]

2.4.2.4 Mechanická a chemická stabilita povlaku

Mechanická stabilita povlaku je důležitá pro jeho praktické aplikace. V rámci studie Zhanga a spol. byl jako výchozí vzorek pro stanovení chemické a mechanické stability použita slitina AZ31 jejíž povrch byl modifikován pomocí chloridu zinečnatého a kyseliny stearové. [20] Pro stanovení mechanické stability povlaku se používá řada testů. Jedním z nich může být test, při kterém je vzorek s tímto povlakem tažen po brusném papíru SiC o jisté zrnitosti s jistým přtlakem k podložce. Výsledkem tohoto měření je porovnání hodnoty kontaktního úhlu a podmínek měření. Pokud vzorek stále vykazuje za daných podmínek měření hodnotu kontaktního úhlu vyšší než 150° , tak má vzorek dobrou mechanickou stabilitu. Stejně tak je možné použít pro stanovení korozní stability ponorový test. Vzorek s povlakem je ponořen do roztoku NaCl o určité koncentraci. Opět je zde výsledkem porovnání výsledného kontaktního úhlu s podmínkami měření, jako jsou koncentrace roztoku a doba ponoru. Opět zde platí, že v případě, že je výsledná hodnota kontaktního úhlu vyšší než 150° , tak vzorek vykazuje dobrou mechanickou stabilitu. [20]

Chemická stabilita superhydrofobního povlaku může být ovlivněna hodnotou pH roztoku, ve kterém je připravován. Bylo určeno, že u většiny hodnot pH, s výjimkou hodnoty pH 1 a pH 2, se hodnoty výsledných kontaktních úhlu pohybují nad hodnotou 150° . [20] Dále byl za účelem vyhodnocení chemické stability povlaku měřen vliv času expozice vzorku v roztoku na hodnotu výsledného kontaktního úhlu. Měřením bylo stanoveno, že když byl vzorek v roztoku po dobu 72 h, vykazoval vysoké hodnoty kontaktního úhlu,

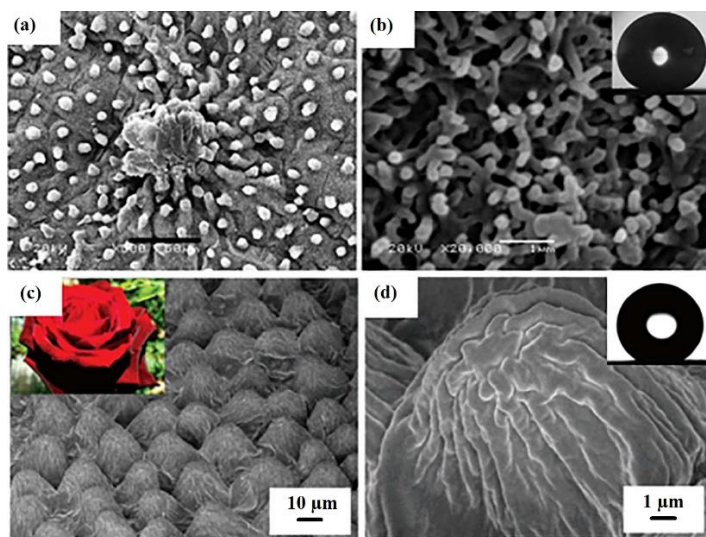
a to v oblasti až 159° . Když byl čas ponoru prodloužen na 120 h došlo k mírnému poklesu hodnoty kontaktního úhlu. Nicméně se i v tomto případě tato hodnota stále pohybovala nad 150° . Když byla doba ponoru prodloužena na 192 h, tak došlo k rapidnímu poklesu hodnoty úhlu, a to až na 128° . [20]

2.4.2.5 Adheze superhydrofobního povlaku

Dobrá adheze superhydrofobního povlaku k substrátu je stěžejní vlastností pro vyhodnocení mechanické stability povlaku. Za účelem stanovení adheze povlaku k povrchu substrátu se nejčastěji používá mřížková zkouška. Během této zkoušky jsou na vzorku provedeny na sebe navzájem kolmé řezy. Tyto řezy jsou přelepeny lepicí páskou, která je poté stržena prudkým pohybem dolů. Po provedení testu se vyhodnotí, zda došlo k odlupování nebo oddělení povlaku z povrchu, a to jak na okrajích mřížky, tak na její ploše. Vyhodnocení testu bylo provedeno pomocí ASTM standardu, kde jsou uvedeny jednotlivé klasifikační třídy. Klasifikační třídy jsou charakterizovány, jak podle výsledného vzhledu vzorku, tak i podle procentuální hranice poškození a oddělení povlaku od povrchu. [16], [20]

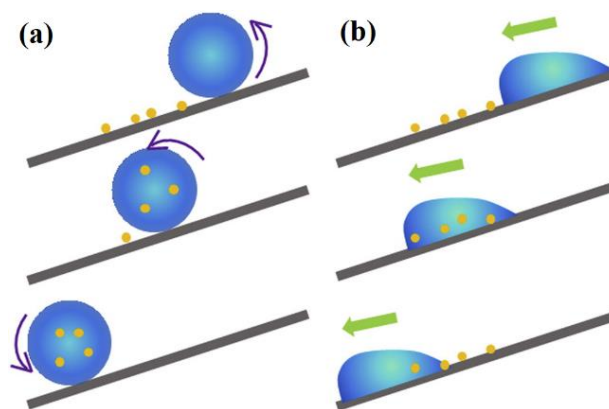
2.4.3 Superhydrofobní povrchy v přírodě

Vědecký zájem o povrchy vykazující superhydrofobní charakter pramení z přírody. V přírodě je známá široká škála druhů superhydrofobních povrchů, respektive povrchů, které vykazují dobrou odpudivost vody. Tyto povrchy se vyskytují na listech rostlin jako jsou lotosové listy a okvětní listy růží (Obrázek č. 5). Stejně tak se vyskytují na částech těla hmyzu nebo živočichů, jako jsou končetiny bruslařky obecné nebo křídla cikád. [12]



Obrázek č. 5 Snímky superhydrofobních povrchů pořízené pomocí SEM. a) a b) lotosový list s kontaktním úhlem 162° a c) a d) okvětní lístek růže s kontaktním úhlem $152,4^\circ$. [12]

Řada studií se v oblasti popisu superhydrofobicity zaměřuje na tzv. efekt lotosového list. Povrch lotosového listu vykazuje vysoké superhydrofobní vlastnosti. Díky dobrému sklouzávání a odskakování kapky vody z povrchu dochází souběžně k odstraňování kontaminantů a znečištění, což se ve výsledku projevuje jako vlastnost samočištění povrchu (Obrázek č. 6). Tento samočistící efekt je dán hodnotou kontaktního úhlu, který se pohybuje v oblasti $161 \pm 2^\circ$ a velmi nízkou hodnotou úhlu skluzu. Při zkoumání povrchu lotosového listu pomocí elektronové mikroskopie bylo stanoveno, že kombinace vhodné hierarchické struktury povrchu s drsnostmi a nízké povrchové energie, je důvodem superhydrofobicity tohoto povrchu. Struktura povrchu je složena ze dvou základních úrovní drsnosti. První úroveň je složena z drsností o velikosti v rozsahu $3 - 10 \mu\text{m}$, která je tvořena výčnělky a prohlubněmi. Tato struktura je překryta druhou epikutikulární voskovou vrstvou, která je složena z hydrofobních krystaloidů o velikosti částic v rozpětí $70 - 100 \text{ nm}$. Na základě těchto faktů lze říct, že vysoký stupeň superhydrofobicity a samočistící efekt je dán kombinací mikro a nano struktury povrchu. Tudiž kombinací hierarchické víceúrovňové struktury a nanostruktury s voskovou vrstvou. Pro superhydrofobní charakter je podstatnější hierarchická struktura a pro samočistící efekt je primárnější vosková nanovrstva. Výsledky studie tohoto lotosového efektu jsou aplikovány v praxi pro výrobu samočistících oken, čelních skel automobilů, střešních dlaždic nebo venkovních nátěrů a dalších. [12], [14]



Obrázek č. 6 Samočistící efekt superhydrofobního povrchu. a) kapka s vysokým kontaktním úhlem smývá nečistoty, b) kapka s nízkým kontaktním úhlem, která ponechává nečistoty na povrchu. [14]

Dalším příkladem typického superhydrofobního povrchu, který se vyskytuje v přírodě je okvětní lístek růže. Struktura povrchu okvětního lístku je složena z mikropapil, které jsou rovnoměrně rozloženy po celém povrchu lístku. Tato struktura umožňuje kapalině, která smáčí povrch, aby se zapustila do této mikrostruktury. Tím dojde ke zvýšení oblasti kontaktu kapalina – pevná látka, čímž dochází ke zvýšení adheze kapaliny k pevnému povrchu. Struktura okvětního lístku vykazuje hierarchickou strukturu. Samotné mikropapily obsahují sekundární strukturu v podobě nano složek, které mají velikost v rozmezí $500 - 800 \text{ nm}$. Tato

sekundární struktura zvyšuje drsnost povrchu a tím i velikost kontaktního úhlu mezi kapalinou a pevným povrchem. [15]

2.4.4 Aplikace superhydrofobních povlaků

Superhydrofobní povlaky mají širokou škálu praktických aplikací. Jednou z motivací pro jejich vývoj jsou jejich antikorozní vlastnosti. V posledních letech se přesunul velký zájem na inovaci antikorozních materiálů a povlaků pro zvýšení odolnosti i životnosti materiálů. Superhydrofobní povlaky je možné aplikovat na různorodé materiály, jako je hliník, měď, hořčík, ocel, zinek a další. [16]

Povrchy odolné proti zamlžení

Další variantou jejich použití je vytvoření povrchu odolného proti zamlžení. Ke kondenzaci páry dochází na řadě materiálů, což může v důsledku komplikovat jejich použití, jak v rámci běžného života, tak primárně v rámci průmyslových aplikací. Tento problém může být vyřešen ovlivněním reakce mezi kapalinou a pevným povrchem. V případě superhydrofobních povlaků je kontaktní úhel vyšší než 150° , čímž je minimalizován kontakt mezi kapalinou a pevným povrchem. Vlivem této nízké smáčivosti povlaku dochází k rychlému odstranění kapaliny z povrchu. [16]

Antibakteriální povrch

V rámci zdravotnického průmyslu se vyskytují obavy týkající se znečištění životního prostředí použitými materiály a vybavením. Důvodem je vyskytující se spontánní fenomén tvorby biofilmů, které vytváří riziko vzniku infekce. Za účelem odstranění biofilmů nebo redukci jejich adheze k povrchu se používají baktericidní povrchy nebo povrchy s anti-bioadhezními vlastnostmi. A právě pro tyto účely jsou vhodné i superhydrofobní povlaky. [16]

Povrchy odolné proti námraze

Další možnou aplikací těchto povlaků je vytvoření povrchu odolného proti námraze. Zamrznutí vody na povrchu materiálů může způsobovat škody a určitá omezení v dopravním průmyslu jako je automobilový, letecký a lodní. Jedním z možných řešení tohoto problému je mechanické odstraňování námrazy na povrchu materiálu. Tato metoda je však časově náročná a může způsobovat poškození materiálu. Nedávné studie ukázaly, že superhydrofobní povlak na hliníku, mědi nebo oceli může tento problém vyřešit. Důvodem je, že povlak brání vytvoření a kumulaci ledu na povrchu materiálu, a to díky jeho hodnotě kontaktního úhlu mezi kapalinou a pevným povrchem. Stejně tak mikro/nanostruktura povlaku redukuje adhezi ledu k povrchu. [16], [17]

Separace olejů od vody

V průmyslu se často vyskytuje voda obsahující oleje, které je potřeba separovat. K separaci se používá řada metod a materiálů jako jsou membrány, pěny a sorbenty. Pro tyto účely se používají superhydrofobní materiály, kombinující superhydrofobní charakter a superolejofilní vlastnosti. [16]

Snížení odporu prostředí

Superhydrofobní povlaky lze také použít pro redukci odporu prostředí daného materiálu. Tato vlastnost se využívá v rámci leteckého a lodního průmyslu a také u ponorek. Metody k vytvoření povlaku, respektive povrchu, který redukuje odpor prostředí, jsou založeny na efektu lotosového listu, který je diskutovaný v předcházející kapitole. U superhydrofobních povlaků může být snížení odporu prostředí vztaženo k vodě odolnému povrchu, na kterém dochází k vytvoření vzduchového filmu mezi vodou a povrchem, což snižuje kontakt mezi kapalinou a pevným povrchem. [16]

Senzory

Superhydrofobní charakter povlaku lze použít i v rámci výroby a inovace senzorů. Superhydrofobní filmy mají díky jejich chemickému složení několik variant interakcí s různými materiály v kapalném i plynném prostředí. Stejně tak jsou senzory se superhydrofobními vlastnostmi velmi přesné, a to díky jejich povrchové drsnosti. Tyto senzory lze použít k identifikaci nestabilních organických sloučenin. [16]

Modifikace senzorů pomocí superhydrofobních povlaků se používá také v rámci metody tzv. SERS neboli Povrchem zesílený Ramanův rozptyl. Tato technika slouží k identifikaci kovových částic v roztoku. Lee a spol. se ve své studii zabývali modifikací senzorů v SERS pomocí těchto povlaků vytvořených z ZnO a který byl na závěr povrchově upraven nanočásticemi stříbra. Výsledný signál byl třikrát silnější než signál od neupraveného povrchu. [18]

Další variantou použití těchto povlaků jako senzorů je pro stanovení biologických složek a systémů. [16]

Membránová destilace vody

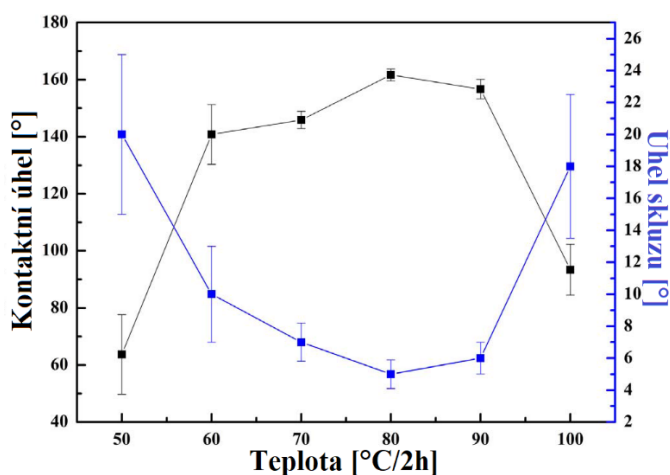
K odsolování mořské vody se používá reverzní osmóza nebo membránová destilace a další. Díky těmto procesům se z mořské vody získává pitná voda, což je podstatné pro státy, které nedisponují dostatečným množstvím pitné vody. Během reverzní osmózy proudí skrze superhydrofobní membránu horká pára. Z druhé strany membrány proudí proti páře studený vzduch. V závislosti na mikrostruktuře a složení membrány se určuje tok přes tuto membránu. V případě, že je povrch membrány superhydrofobní je možné velikost pórů zvětšit, a tudíž zvýšit i tok přes membránu. Superhydrofobní membrány umožňují zlepšit

systém destilace slané vody a snížit množství energie spotřebované během destilace. Díky tomu bude tento proces více kompatibilní se životním prostředím. [16]

2.4.5 Příprava superhydrofobních povlaků

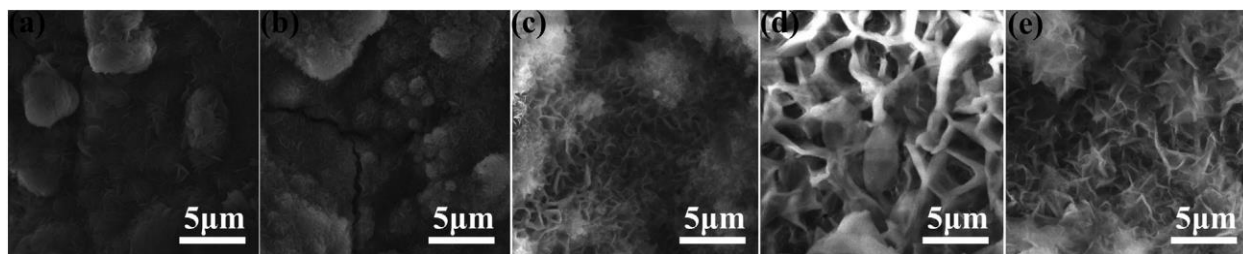
2.4.5.1 Podmínky pro přípravu povlaku

Ústředními parametry pro přípravu povlaku jsou teplota během jeho přípravy a reakční doba procesu. Teplota, při které je vzorek slitiny ponechán v roztoku, ovlivňuje nejen výslednou mikrostrukturu, ale také smáčivost povlaku. Studie Zhanga a spol. vzoruk slitiny AZ31 povrchově modifikované pomocí chloridu zinečnatého a kyseliny stearové ukázala, že hodnota kontaktního úhlu s rostoucí teplotou rostla až do teploty 80 °C, kdy byla hodnota kontaktního úhlu nejvyšší. Oproti tomu hodnota úhlu skluzu s rostoucí teplotou klesla a opět při teplotě 80 °C nabývala nejnižších hodnot. Z toho vyplývá, že pro zajištění superhydrofobního povrchu byla optimální teplota 80 °C. Při vyšších teplotách by mohlo docházet k poklesu hodnoty kontaktního úhlu a nárůstu hodnoty úhlu skluzu. Tato grafická závislost je zobrazena na obrázku č. 7. [20]



Obrázek č. 7 Grafické znázornění vlivu změny teploty na hodnoty kontaktního úhlu a úhlu skluzu. [20]

Mikrostruktura povlaku při teplotách nižších, než je 60 °C vykazovala jehlicovitý charakter. Při teplotách pohybujících se nad 70 °C došlo ke změně struktury z jehlicovitého charakteru do pórovité struktury. Pórovitá struktura povlaku připraveného při 80 °C vykazovala výraznější póry s vyšším průměrem, než povlak připravený při 70 °C a 90 °C, kde pórovitá struktura vykazovala spíše rovinný charakter (Obrázek č. 8).



Obrázek č. 8 Mikrostruktura povlaku připraveného za teploty 60 °C (a-b), 70 °C (c), 80 °C (d) a 90 °C (e). [20]

Druhým parametrem, kterým se zabývá se své studii Zhang a spol. a který má vliv na mikrostrukturu povlaku a na jeho smáčivost je reakční doba. Hodnota kontaktního úhlu po čas reakce může růst až do určité doby, pak může docházet s prodloužením reakce k poklesu hodnoty kontaktního úhlu. Z toho vyplývá, že pro dosažení nejvyšší hodnoty kontaktního úhlu je potřeba nalézt optimální reakční čas. [20]

Reakční čas má vliv i na morfologii povlaku, jak ukázaly experimenty Zhanga a spol. na AZ31 s modifikovaným povrchem pomocí chloridu zinečnatého a kyseliny stearové. Při reakčním čase 1 h je výsledná struktura jehlicovitého charakteru. Při dosažení reakční doby 2 h dochází k transformaci struktury na pórovitou. Pro docílení pórovité struktury a vysoké hodnoty kontaktního úhlu jsou ideálními parametry přípravy teplota vzorku při 80 °C pod dobu 2 h. Stejně tak bylo odvozeno, že pro docílení těchto výsledků je možné vzorek připravovat při nižších teplotách po delší časový úsek. Opačným způsobem přípravy, tudíž při vysokých teplotách po kratší čas, již těchto výsledků dosaženo nebylo. [20]

Dále lze zmínit i kontaminaci povlaku vlivem okolního prostředí. Přírodní superhydrofobní povlaky disponují schopností samočištění a vlastní regenerací povrchu, čímž se udržuje jejich superhydrofobní charakter. U uměle připravených povlaků však dochází po dlouhodobém vystavení okolnímu prostředí k poklesu schopnosti odpuzovat vodu, a to díky akumulaci nečistot na povrchu. [23]

V neposlední řadě jsou důležité parametry, které mají vliv na přípravu povlaku, i samotná úprava vzorku. Jako předúprava vzorku slouží broušení a leštění pomocí SiC papíru. Stejně tak je důležitá i vhodná volba koncentrace roztoků, jak leptacího roztoku, tak i roztoku, ve kterém dochází k roubování látek s nízkou povrchovou energií a vytvoření tak superhydrofobního povrchu. S koncentrací roztoků souvisí i volba parametrů výchozích vzorků. Je třeba aplikovat povlaky na vzorky o stejné velikosti, respektive ploše a při stejné koncentraci roztoků. Při změně velikosti vzorku a použití stejných výchozích koncentrací roztoků by mohlo dojít ke zkreslení výsledků.

2.4.5.2 Metody přípravy povlaku

Superhydrofobní povlaky lze připravit chemickou, elektrochemickou nebo fyzikální úpravou povrchu materiálu. Pomocí těchto metod lze zformovat povlak na povrchu a zároveň zdrsňit povrch hořčíkové slitiny. Nejběžnějšími metodami pro přípravu tohoto povrchu na hořčíkových slitinách jsou právě chemické metody. Mezi ně se řadí hydrotermální zpracování, konverzní povlaky, chemická depozice a leptání.

Elektrochemické metody umožňují změnu povrchové morfologie a složení pomocí elektrodpozice, eloxování nebo plazmové elektrolytické oxidace a vytvoření tak superhydrofobního povrchu. Dále následují metody, jako jsou tvorba polymerních povlaků. Tento proces je možné řadit do kategorie chemických i fyzikálních metod, a to s ohledem na to, jakou technologií je povlak vytvářen. Dalšími metodami pak jsou sol-gel metoda, litografie, metoda vrstvení (Layer by Layer), elektrostatické zvlákňování nebo elektrostatické sprejování povlaku na povrch materiálu. [26]

2.4.5.3 Hydrotermální proces

Hydrotermální proces probíhá ve vodném prostředí za zvýšené teploty a zvýšeného tlaku. Zvýšená teplota poskytuje teplo, které je v tomto procesu hnací silou. Voda zde funguje jako rozpouštědlo a zároveň slouží k transportu tepla a rozpouštěných látek. Po tomto procesu následují další úpravy povrchu materiálu jako je například ponor do roztoku kyseliny stearové a další. [26]

Jedním z možných způsobů, jak může tento proces probíhat je ponorem Mg slitiny do roztoku a v autoklávu. Reakční prostředí může obsahovat roztok peroxidu vodíku, močoviny a NaOH a dalších látek. Následuje proces chlazení, sušení a výsledná úprava povrchu pomocí sloučeniny, jako je fluoroalkylsilan nebo kyselina stearová. Fluoroalkylsilany slouží jako hydrofobní modifikační činidlo. Negativním aspektem těchto fluorovaných chemických látek je jejich vysoká cena a také potenciální negativní vliv na životní prostředí. [26], [27]

2.4.5.4 Chemická depozice

Chemická depozice je chemická reakce, při které se vzniklý produkt deponuje na příslušný substrát. Tato depozice se zpravidla používá pro vytvoření tenkého povrchového filmu krystalických anorganických materiálů. Proto se k depozici používají anorganické soli, jako jsou sírany, dusičnany nebo chloridy. Vlivem různých solí je možné na povrchu vytvořit povlak o různé morfologii a zároveň antikorozi ochranu. Tyto povlaky snižují difuzi agresivních látek k povrchu Mg substrátu. V závislosti na podmínkách depozice a použitém materiálu můžeme rozlišovat chemickou depozici v lázni (CBD) nebo chemickou depozici z plynné fáze (CVD). [19], [26]

Během tohoto procesu je vzorek hořčíkové slitiny vložen do roztoku, popřípadě plynné fáze, která obsahuje i primárně soli kovů. Jelikož povrch hořčíku je reaktivní, dochází v tomto prostředí k reakci s roztokem nebo plynem a dochází tak ke vzniku konverzního povlaku, popřípadě tenkého filmu na povrchu. Takto získaný povlak je následně dále modifikován. [26]

2.4.5.5 Elektrochemická depozice

Elektrodepozice je proces, při kterém dochází k depozici tenké vrstvy povlaku na vodivý substrát z roztoku obsahující ionty nebo nabitě mikro nebo nanočástice. [22]

Pomocí elektrochemické depozice je možné snadno kontrolovat a řídit kinetiku růstu povrchu materiálu. Pomocí této metody je možné vytvořit různé variace morfologie povrchu substrátu. Je možné vytvořit různé morfologické útvary na povrchu, jako jsou jehlice, dendrity, listy, vlákna a další. Tento proces je snadný, rychlý a reprodukovatelný. Tato metoda zaštiťuje několik dalších metod jako je anodická oxidace, depozice za použití galvanických článků nebo elektrochemická anodizace a které zároveň slouží k výrobě superhydrofobních povrchů. Tyto metody jsou však nákladné a díky přítomnosti kovů nemohou poskytovat transparentní povlaky. Z tohoto důvodu se primárně používají jako antikorozi povlaky na kovy a jejich slitiny. [28]

K této metodě je možné použít tradiční Wattovy lázně s platinovou elektrodou. Po této depozici je možné modifikovat povrch substrátu pomocí kyselin nebo určitých silanů. Ve výsledku je získán superhydrofobní povrch, který zvyšuje korozní odolnost daného substrátu. [22]

2.4.5.6 Leptání

Leptání je metoda, kterou je možné snadno vytvořit drsnosti a hierarchickou strukturu povrchu daného kovu nebo jeho slitiny. Substrát je leptán leptadlem, které přednostně rozpouští dislokace nebo vysokoenergetická místa v zrnech kovu, popřípadě přítomné nečistoty. [26]

Hořčíkové slitiny jsou leptány primárně chemickým leptáním, a to kyselými roztoky. Díky tomu je na hořčíkové slitině vytvořen povrch vykazující jistou drsnost. Pro docílení superhydrofobního povlaku je pak takto upravený povrch modifikován navázáním organických molekul s nízkou povrchovou energií jako je kyselina stearová, kyselina olejová nebo fluoroalkylsilan. [26]

Samotnému procesu leptání předchází úprava vzorku a jeho povrchu. Povrch vzorku je zbrúšen pomocí SiC papíru, opláchnut destilovanou vodou a odmaštěn ultrazvukem v ethanolu a vysušen vzduchem. Následně je takto upravený a očištěný vzorek vložen do leptací směsi. Leptací směs může být složena ze směsi kyselin nebo se může jednat o roztok jedné kyseliny o předem stanovené koncentraci. Pro tyto účely se často používá roztok kyseliny chlorovodíkové nebo také roztok kyseliny stearové. Poté se sleduje doba

ponoření vzorku, respektive leptání vzorku. Tato doba je odlišná podle zvolené kyseliny a podle požadovaného rozsahu naleptání. Vzorek je po vytažení opláchnut v destilované vodě nebo ethanolu a vysušen vzduchem. [29]

Proces leptání je často využíván díky jeho nízké ceně, jednoduchosti a reprodukovatelnosti. Stejně tak je jeho výhodou, že lze snadno stanovit a kontrolovat jeho parametry. [26]

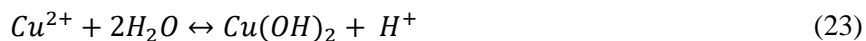
2.5 Současný stav

Předložená diplomová práce se zabývá přípravou superhydrofobního povlaku na povrchu hořčíkové slitiny AZ91, která byla předtím upravená leptáním v roztoku anorganické soli. K leptání povrchu byly již použity vodné roztoky CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , MnSO_4 , FeCl_3 . [34] Leptání se mohou provádět při pokojové teplotě, nebo vyšší teplotě. [35]. Např. Song a spol. leptali hořčíkovou slitinu AZ61 v 0,2 mol/l roztoku CuSO_4 při teplotě 80 °C po dobu 10 min a za stejných podmínek také Wang a spol. v případě slitiny AZ31 leptané v 34g/l roztoku CuCl_2 . [32, 33] Xun a spol. zvolili leptání AZ31B pomocí MnSO_4 ve dvou krocích při pokojové teplotě: nejprve 0,01 M MnSO_4 po dobu jedné hodiny a pak 0,1 M MnSO_4 po dobu pěti hodin. Po naleptání následuje superhydrofobizace vhodně zvolenou povrchově aktivní látkou. Nejčastěji se používají mastné kyseliny v ethanolu, z nichž nejvíce je využívána stearová kyselina. Dále se lze setkat s použitím olejové kyseliny, tetradekanové kyseliny, nebo 3-ethoxyoctysilanem. [36, 37] Postup superhydrofobizace je velmi prostý, neboť většinou spočívá v ponoření naleptané hořčíkové slitiny do ethanolového roztoku povrchově aktivní látky při pokojové teplotě, nebo při vyšší teplotě na určitou dobu. Volba teploty a potřebného času k dosažení superhydrofobizace je závislá zřejmě na koncentraci a složení povrchově aktivní látky a pak také samozřejmě na předúpravě slitiny, včetně velikosti specifického povrchu, způsobu umístění apod. [37] Např. Xun a spol. provedli superhydrofobizaci stearovou kyselinou na slitině AZ31 (leptadlo 0,1 M MnSO_4 , 5 h, laboratorní teplota) po pěti hodinách při pokojové teplotě, kdežto Song a spol. dosáhli superhydrofobizace AZ61 (leptadlo 0,2 M CuSO_4 , 10 min, 80 °C) ponořením do 0,05 M ethanolového roztoku stearové kyseliny po třech hodinách. Po superhydrofobizaci následuje krátkodobé sušení (10 min) při velmi vysoké teplotě (120 °C), aby se primárně odpařily kapičky ethanolu. [32, 37]

Někteří autoři prokázali, že je možné provést leptání a superhydrofobizaci hořčíkové slitiny v jednom kroku. Zhao a spol. připravili roztok chloridu železitého, který za konstantního míchání po kapkách přidávají do roztoku ethanolu a kyseliny tetradekanové. Připravený roztok byl temperován ve vodní lázni na teplotu 60 °C a následně do něj vložena slitina AZ31 po dobu 2 h. Po vytažení byl vzorek opláchnut ethanolom a deionizovanou vodou a vysušen při teplotě 60 °C po dobu 2 h. [36]. V jiné práci Zhang a spol. použili směsný roztok ZnCl_2 a stearové kyseliny o teplotě 80 °C, do kterého vložili slitinu AZ31 na dvě

hodiny. Výhoda jednokrokové přípravy superhydrofobního povrchu spočívá především v rychlejší přípravě. [20]

Leptací účinek CuCl_2 spočívá v jeho hydrolyze na $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a H^+ , který může leptat povrch hořčíkové slitiny, jak popisují chemické rovnice (23) a (24). [33]



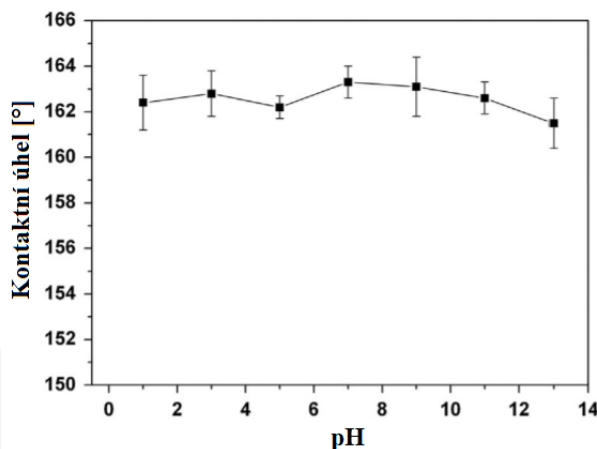
Vzniklý hydroxid měďnatý může reagovat s nezreagovaným CuCl_2 za vzniku $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ a $\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, které byly Wangem a spol. pozorovány na povrchu hořčíkové slitiny. Vytvořená mikrostruktura obsahovala hřebeny z 3D pórovité struktury v podobě dutin v nano měřítku. [33] Podobným způsobem byl popsán leptací účinek ZnCl_2 na hořčíkové slitině. Hydrolyzou chloridu zinečnatého se uvolňuje kyselý vodík, který opět leptá povrch slitiny. Sledem chemických reakcí se na povrchu vylučuje kovový zinek ve formě trojrozměrné struktury nanolístků. Ve struktuře přítomné póry zachycují vzduch a vytváří tak vzdušný polštář omezující kontakt s vodou. Superhydrofobicita byla zajištěna ponořením naleptaného vzorku do olejové kyseliny, která se váže karboxylovou skupinu k povrchu slitiny AZ31 za tvorby karboxylátu. [33] Zhao a spol. naleptáním slitiny AZ31 pomocí FeCl_3 dosáhli rovnoměrného pokrytí mikrostrukturními chomáčky a výskytu nanorozměrných destičkovitých útvarů. I v tomto případě mastná kyselina (myristová kyselina) vytvořila sůl s ionty železa na povrchu materiálu – myristát železitý. [36]

Xun a spol. leptáním AZ31B pomocí MnSO_4 připravili povrch tvořený mnoha náhodně a vertikálně rozmístěnými mikrorozměrnými destičkami, které se skládaly z nanočástic MnO_2 . Tyto nanočástice se pokryly stearovou kyselinou po ponoření povrchu do ethanolového roztoku stearové kyseliny. [37] Jak je tedy patrné, leptání vede k vytvoření povrchu obsahující mikrostruktury a nanostruktury, na které se navážou povrchově aktivní látky. Kombinací těchto kroků se může docílit superhydrofobního povrchu, který omezuje kontakt s vodným prostředím. Superhydrofobní vlastnosti jsou zvláště zajímavé pro ochranu hořčíků před korozí, jak dokládají experimenty.

Yin a spol. se podařilo připravit superhydrofobní povlak na AZ31 (předúprava $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) modifikací triethoxyoctysilanem, který vykazoval v 3,5 % NaCl o tři řády nižší hodnotu korozní proudové hustoty než AZ31 bez úpravy. Autoři také tvrdí, že pouze 10 % povrchu bylo v kontaktu s vodným prostředím, zatímco zbytek byl pokrytý vzduchovým polštářem. [34] Výrazné zlepšení korozní odolnosti po superhydrofobizaci hořčíkové slitiny bylo pozorováno řadou dalších autorů. [20, 32, 33, 36] Avšak ukazuje se, že dlouhodobým kontaktem superhydrofobního povlaku s korozním prostředím dochází k mírnému zhoršení korozní odolnosti. [36]

Zhang a spol. ve své studii popisují mechanickou stabilitu superhydrofobního povrchu připraveného na slitině AZ31 pomocí roztoku ZnCl_2 ve vodě (0,818 g ZnCl_2 /30 ml H_2O) a roztoku kyseliny stearové v ethanolu (při teplotě 50 – 80 °C po dobu 1 – 3 h). Kdy byl roztok chloridu zinečnatého přikapáván do roztoku kyseliny stearové za konstantního míchání. Mechanickou stabilitu povrchu vyhodnotili pomocí testu oděruodolnosti. Takto připravený povrch byl pod tlakem 1 200 Pa táhnut po SiC brusném papíru o zrnitosti 800 rychlostí 5 mm/s. Výslednou mechanickou stabilitu vyhodnotili pomocí měření kontaktního úhlu, kdy i po vykonané dráze 800 mm vykazoval vzorek dobrou stabilitu. V této studii studovali i chemickou stabilitu povrchu. Kdy při ponorové zkoušce do 3,5 % roztoku NaCl vykazoval vzorek i po 36 h ponoru kontaktní úhel vyšší než 151°. Cože prokazuje dobrou trvanlivost povrchu. [20]

She a spol. ve své studii také stanovili dobrou mechanickou stabilitu superhydrofobního povrchu na slitině AZ91D modifikované elektrodpozicí Cu-Zn s následným elektrochemickým anodickým ošetřením v roztoku 4 M NaOH pro vytvoření CuO povrchu. Mechanickou stabilitu určili pomocí mřížkové zkoušky, díky které byly vyhodnoceny dobré adhezni vlastnosti povrchu, kdy po odtržení pásky nedošlo k delaminaci ani oddělení povrchu v rozích nebo v plochách čtverců. [38] Ve své další studii měřili She a spol. mechanickou stabilitu superhydrofobního povrchu na AZ91D modifikované elektrodpozicí Ni (s přídavkem H_3BO_3 do elektrolytu jako pufru a $\text{EDA} \cdot 2\text{HCl}$ jako krystalického modifikátoru pro vyvolání elektrodpozice) a roztokem 0,01 mol/l kyseliny stearové po dobu 5 min při pokojové teplotě. V tomto článku vyhodnotili mechanickou stabilitu pomocí výše zmíněného testu oděruodolnosti, kdy bylo stanoveno, že povrch vykazuje superhydrofobní vlastnosti i po uražení dráhy 700 mm. Chemickou stabilitu takto připraveného povrchu vyhodnotili pomocí ponoru vzorku do roztoku o pH v rozmezí 1 – 13 a následného změření kontaktního úhlu. Ve výsledku bylo zjištěno, že při této ponorové zkoušce nedocházelo k rapidním změnám, respektive poklesu, hodnoty kontaktního úhlu, čímž byla prokázána dobrá chemická stabilita povrchu (obrázek č. 9). [39]



Obrázek č. 9. Grafická závislost pH roztoku na hodnotu kontaktního úhlu při ponorové zkoušce. [39]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použitý materiál a příprava vzorků

Jako výchozí substrát pro měření a analýzy byla zvolena slitina AZ91. Složení této slitiny dle normy ASTM B93/B93M-15 a ASTM B94 je uvedeno v tabulce č. 1. Stejně tak je v této tabulce uvedeno prvkové složení slitiny stanovené pomocí metody GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) a pomocí analyzátoru Spectrumat.

Tabulka č. 1 Složení slitiny AZ91 dle normy a dle měření GDOES

AZ91	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg
Obsah dle normy [hm.%]	8,7 – 9,3	0,8 – 1,2	0,0 – 1,5	Max. 0,02	Max. 0,02	Max. 0,005	Max. 0,05	zbytek
GDOES AZ91 [hm. %]	8,80	0,81	0,32	0,01	0,004	0	0	zbytek

3.1.1 Příprava vzorků

Příprava vzorků pro modifikaci jejich povrchu a přípravu superhydrofobního povlaku obsahovala několik dílčích kroků. Nejdříve byla výchozí slitina AZ91 nařezána pomocí metalografické pily Discotom-6 na vzorky o velikosti 20 x 20 x 5 mm.

Poté byly vzorky vybroušeny pomocí SiC brusných papírů o zrnitosti 400 a 2 500 na brusce Kompakt 1031 (MTH Hrazdil), aby se docílilo předem definovanému povrchu a odstranění povrchových nečistot. Poté byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou a ethanolem a vysušeny proudem horkého vzduchu.

Takto upravené vzorky byly vloženy do roztoku č. 1, který obsahoval 1,7 g ZnCl_2 v 50 ml destilované vody a poté do roztoku č. 2, který obsahoval 2,82 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v 50 ml destilované vody. V tomto roztoku byly vzorky ponechány po dobu 10 min za laboratorní teploty. Po uplynutí časového intervalu byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou a vloženy do destilované vody a do ultrazvuku na 10 min, aby tak došlo k odstranění zbývajících nečistot. Poté byly vzorky vytaženy, opláchnuty destilovanou vodou a ethanolem a osušeny proudem horkého vzduchu. Pro odstranění zbývajících vody a ethanolu z povrchu vzorku byly vzorky vloženy na 20 min do sušárny při teplotě 60°C.

Po vytažení ze sušárny byly vzorky vloženy do roztoku k superhydrofobizaci, který obsahoval 0,71 g kyseliny stearové v 50 ml ethanolu (96 %). Kádinky se vzorky byly překryty parafilmem, aby se tak zamezilo odpařování ethanolu v sušárně. Vzorky byly vloženy do sušárny při teplotě v rozsahu 50 – 60 °C po dobu 1 – 2 h. Po vytažení vzorků ze sušárny byly vzorky opláchnuty ethanolem a vysušeny proudem horkého vzduchu.

Podle studie Zhanga a spol. [20] byla provedena replikace jejich přípravy superhydrofobního povlaku roztokem ZnCl_2 a roztokem kyseliny stearové. Vzorky byly podle studie vloženy do sušárny při teplotě 50 °C po dobu 1 a 2 h. U takto připravených vzorků byla naměřena nízká hodnota kontaktního úhlu a bylo stanoveno, že nevykazují dostatečně vysoký superhydrofobní charakter. Z tohoto důvodu nebyla u přípravy následujících vzorků použita teplota 50 °C, ale již pouze teplota 60 °C.

Dále byl dle výše uvedené studie použit po vytažení vzorku ze sušárny i následný sušící krok. V tomto kroku byly vzorky po vytažení ze sušárny a z roztoku kyseliny stearové opláchnuty ethanolem a vysušeny proudem horkého vzduchu a následně byly znovu vloženy do sušárny při teplotě 120 °C po dobu 10 min. A to za účelem jejich dosušení a odstranění zbývajících ethanolu. Tento krok byl následně vynechán. A to z důvodu, že po tomto kroku byl zaznamenán rapidní pokles hodnoty kontaktního úhlu.

3.2 Charakterizace superhydrofobního povlaku

3.2.1 Mřížková zkouška

Adhezní vlastnosti superhydrofobního povlaku k povrchu substrátu byly zkoumány pomocí mřížkové zkoušky. Pomocí zkoušky je vyhodnocena odolnost povlaku proti oddělení od substrátu. Tento test byl proveden na vzorcích se superhydrofobním povlakem po leptání roztokem ZnCl_2 a roztokem SnCl_2 .

Zkouška byla provedena podle normy DIN EN ISO 2409, jinak také ASTM D 3002. Pomocí ocelové rezačky, která má předem definovanou tvrdost a je složena z 6ti řezných hran, které jsou vzájemně vzdálené 1 mm, byla provedena mřížka na deponovaném povlaku. Poté byl povrch mřížky očištěn kartáčem. Následně byla na takto připravený povrch nalepena lepicí páska a poté prudkým pohybem stržena dolů. Tímto krokem došlo k odstranění zbývajících částic povlaku z povrchu. Mřížková zkouška byla následně vyhodnocena pomocí světelného mikroskopu Stereomikroskopu ZEISS STEMI-2000-C a klasifikační tabulky dle normy DIN EN ISO 2409 (respektive ČSN EN ISO 2409).

3.2.2 Kontaktní úhel

Superhydrofobicita připraveného povrchu byla zkoumána pomocí měření kontaktního úhlu θ mezi kapkou destilované vody a připraveným povrchem. Měření kontaktního úhlu bylo prováděno na přístroji Contact Angle System OCA firmy Dataphysics instruments. Na povrchu vzorku byla pomocí dávkovače aplikována

kapka destilované vody (asi 5 μL), kdy byl následně pomocí programu SCA20 vyhodnocen kontaktní úhel, jež svírala kapka s povrchem. Tento test byl několikrát zopakován za účelem stanovení průměrné hodnoty kontaktního úhlu a vyhodnocení superhydrofobního charakteru povrchu.

Měření bylo provedeno na vzorcích se superhydrofobním povrchem po leptání roztokem SnCl_2 a roztokem ZnCl_2 a na povrchově neupravené slitině AZ91. Kontaktní úhel byl měřen i na vzorcích, které byly povrchově upravené pouze prvním krokem přípravy, a to leptáním v roztoku SnCl_2 a ZnCl_2 . U těchto vzorků nebyl kontaktní úhel z důvodu jejich vysoké smáčivosti ve výsledku stanoven. Stejně tak byl měřen kontaktní úhel i u vzorků se superhydrofobním povlakem jež postoupily po vytažení ze sušárny sušící krok.

Pro stanovení superhydrofobního charakteru byl na vzorcích měřen i úhel skluzu, a to náklonem vzorku pod úhломěrem o několik stupňů.

3.2.3 EIS

Za účelem stanovení elektrochemické koroze byla použita elektrochemická impedanční spektroskopie EIS. Během elektrochemické koroze vzorku dochází k tvorbě proudu. Principem této metody je měření takto vzniklého proudu. Výstupem měření EIS jsou data o korozní rychlosti dané slitiny, popřípadě kovu. Z výsledné korozní rychlosti je nakonec určena korozní odolnost materiálu.

Pomocí EIS byly stanoveny elektrochemické vlastnosti vzorků se superhydrofobním povrchem po leptání SnCl_2 a po leptání ZnCl_2 a vzorku čisté slitiny AZ91. Měření probíhalo po dobu 4 dní v 3,5 % roztoku NaCl a v rozsahu frekvencí 0,1 Hz – 100 MHz. Dílčí měření byla provedena v časech: 5 min, 1 h, 2 h, 8 h, 24 h, 48 h, 96 h. Výsledná data byla vyhodnocena pomocí softwaru EC-Lab® V10.21.

3.2.4 Potenciodynamické zkoušky

Pro stanovení a porovnání hustoty korozního proudu a korozního potenciálu vzorku čisté, povrchově neupravené slitiny AZ91 a upravené slitiny pomocí superhydrofobního povrchu, byl použit potenciostat/galvanostat VSP-300 od firmy BioLogic. Korozní komora potenciostatu byla naplněna 3,5 % roztokem NaCl. Měřené vzorky byly z jedné strany povrchově upraveny pomocí brusného papíru SiC o zrnitosti 60, a to za účelem odstranění povlaku a zajištění tak jejich vodivosti. Měřené vzorky byly zapojené jako pracovní elektrody, jako referenční elektroda byla použita nasycená kalomelová elektroda a jako pomocná elektroda byla použita platinová síťka. Měření probíhalo v rozsahu ± 200 mVs rychlostí kroku 1 mV/s. Měření probíhalo po dobu 30 min do ustálení.

3.2.5 Povrchová a prvková analýza pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu SEM a energiově disperzní analýzy (EDS)

Mikrostrukturní a prvková analýza Mg slitiny AZ91 se superhydrofobními povlaky byla hodnocena pomocí rastrovacího mikroskopu Zeiss EVO LS-10 s energiově disperzním analyzátozem (EDS) Oxford Instrument X-max 80 mm². Vzorby byly nejdříve povrchově před upraveny pozlacením na přístroji Polaron Range Automatic Sputte. Pozlacení probíhalo v prostředí argonu při napětí 1,5 kV. Takto upravené vzorky byly vloženy do SEM k následujícímu měření.

3.2.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervená spektroskopie je metoda, která poskytuje informace o složení analyzované látky. Primárně slouží ke stanovení organických sloučenin, ale používá se i pro identifikaci anorganických látek. Principem této metody je měření pohlceného infračerveného záření o různé vlnové délce daným vzorkem. V tomto vzorku dochází souběžně s absorpcí tohoto záření ke změně rotačně vibračních stavů. Ve výsledku je však možné vyhodnotit pouze takové přechody, kdy s absorpcí kvanta (fotonu) došlo také ke změně dipólového momentu. Měření infračervené spektroskopie probíhá na spektrometru s matematickou metodou Fourierovy transformace (FTIR), a to za účelem získání klasického spektrálního záznamu.

Měřeny byly vzorky superhydrofobního povlaku po leptání SnCl₂ a ZnCl₂ za atmosférického tlaku na Nicolet iS50 FTIR spektrometru. Měření probíhalo v módu absorpance s technikou zeslabeného úplného odrazu neboli ATR, při spektrální rozsahu 4000 – 400 cm⁻¹ a s rozlišením 4 cm⁻¹. Pro oba vzorky bylo provedeno 128 skenů. Za účelem měření byl použit čistý a suchý ATR diamantový krystal. Pro získání výsledného spektra byl použit Thermo Scientific Omnic spectroscopy software.

3.2.7 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza slouží ke kvantitativnímu a kvalitativnímu určení mineralogického složení látek, respektive k určení fázového složení látek. Tato metoda je založena na krystalografickém uspořádání látek a také na interakci rentgenového záření s částicemi dané krystalické mřížky. Stejně tak je možné tuto metodu použít k určení základních mřížkových parametrů dané látky.

Principem metody je difrakce rentgenového záření na rovinách krystalické struktury zkoumané látky. Během tohoto procesu dochází k interferenci difraktovaného záření.

Měření vzorků superhydrofobního povlaku po leptání SnCl₂ a ZnCl₂ probíhalo na přístroji PANalytical, Malvern, UK. Měření probíhalo při napětí 40 kV a proudu 30 mA, za pokojové teploty a v rozsahu skenu 5 – 90 °. Během měření byla použita rentgenka, detektor a clona. Superhydrofobní povlak byl z jednotli-

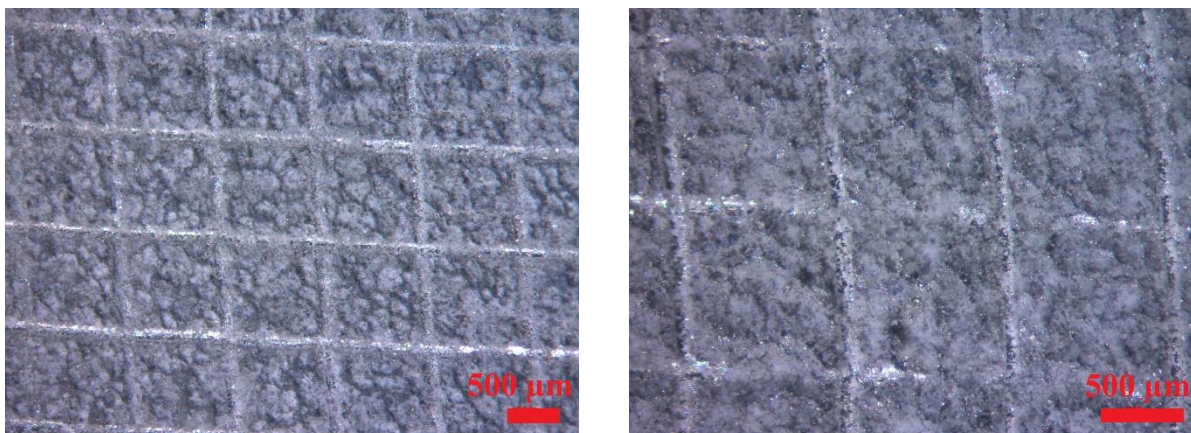
vých vzorků zeškrábán do vialky. Takto připravený vzorek ve formě prášku byl zalisován do držáku. Vyhodnocení výsledků měření bylo provedeno pomocí difrakčního záznamu (difraktogramu) a určení difrakčních maxim.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Mřížková zkouška/Hodnocení přilnavosti povlaku

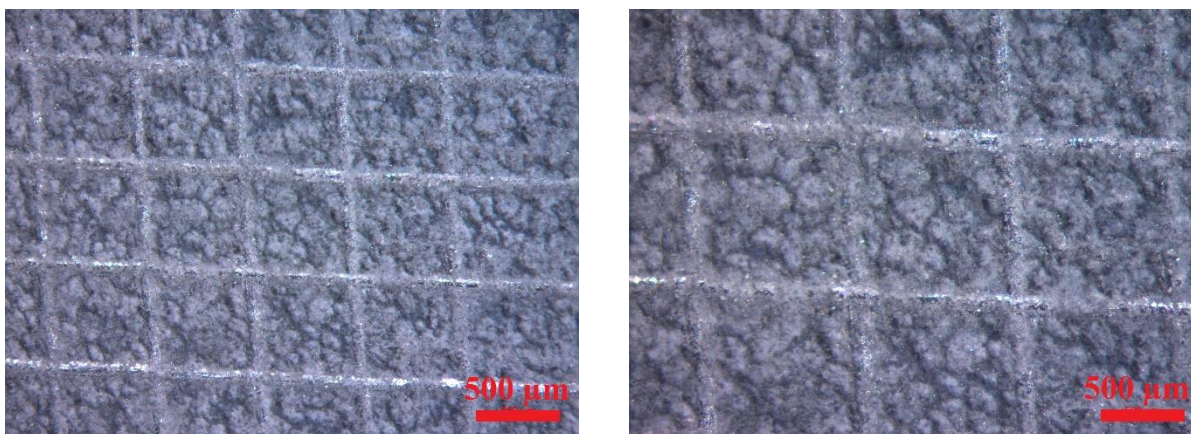
Za účelem vyhodnocení přilnavosti připraveného povlaku k povrchu slitiny AZ91, byla použita mřížková zkouška dle normy ČSN EN ISO 2409.

Nejdříve byl hodnocen vzorek se superhydrofobním povlakem připraveným leptáním roztokem ZnCl_2 . Na obrázku č. 10 je patrné, že nedošlo ke znatelnému oddělení superhydrofobního povlaku od povrchu slitiny. V průběhu zkoušky došlo k poškození povlaku řezným nástrojem, nedošlo však k ovlivnění adheze povlaku k povrchu. Dle klasifikační tabulky mřížkové zkoušky podle normy ČSN EN ISO 2409 byla zkouška vyhodnocena na klasifikační stupeň č. 0, neboli že „Jednotlivé řezy jsou hladké a nedošlo k odloupení či poškození žádného čtverce.“.



Obrázek č. 10 Struktura povrchu po provedení mřížkové zkoušky a vyobrazení přilnavosti povlaku k povrchu slitiny AZ91 leptané roztokem ZnCl_2 .

Jako druhý vzorek byl hodnocen vzorek se superhydrofobním povlakem po leptání roztokem SnCl_2 . I v tomto případě byl zvolen jako klasifikační stupeň mřížkové zkoušky stupeň 0. Protože ani v tomto případě nedošlo k oddělení připraveného povlaku od substrátu, a to ani v rozích řezu nebo na jeho plochách, jak je vidět na obrázku č. 11. Mřížková zkouška je běžně používaným testem pro stanovení adhezních vlastností povlaku k substrátu a stejně tak i pro určení jeho mechanické stability. Tuto zkoušku využili She a spol. ve své studii, kde stanovili mechanickou stabilitu jimi připraveného CuO superhydrofobního povlaku na slitině AZ91D. I u tohoto vzorku byly vyhodnoceny dobré adhezní vlastnosti povlaku k substrátu, kdy nedošlo k oddělení povlaku od povrchu v rozích řezu ani na jeho plochách. [38]



Obrázek č. 11 Struktura povrchu po provedení mřížkové zkoušky a vyobrazení přilnavosti povlaku k povrchu slitiny AZ91 leptané roztokem SnCl_2 .

Na základě těchto výsledků lze usoudit, že takto připravené superhydrofobní povlaky vykazují dobrou adhezi k povrchu substrátu, slitině AZ91.

4.2 Charakterizace superhydrofobního povlaku z hlediska kontaktního úhlu

Charakterizace superhydrofobního povlaku jednotlivých vzorků probíhala i prostřednictvím měření kontaktního úhlu. Kontaktní úhel byl měřen na přístroji Contact Angle System OCA, kdy bylo na povrch vzorků aplikováno několik kapek destilované vody (asi 5 μl).

Kontaktní úhel byl měřen u vzorků se superhydrofobním povlakem po leptání roztokem SnCl_2 a ZnCl_2 a pro povrchově neupravenou slitinu AZ91. Měření bylo provedeno i pro vzorky, které byly povrchově upraveny pouze leptáním roztokem SnCl_2 a ZnCl_2 a pro vzorky u kterých byl po vytažení ze sušárny proveden sušící krok. U všech těchto vzorků byl měřen úhel skluzu náklonem vzorku pod úhloměrem do momentu sklouznutí kapky z povrchu dolů.

Vzorky byly připravovány i podle postupu ve studii Zhanga a spol. [20]. Dle této studie byly připraveny vzorky při teplotě 50 °C a 60 °C. V případě měření kontaktního úhlu u vzorků připravovaných při teplotě 50 °C došlo k rapidnímu poklesu hodnoty kontaktního úhlu. Proto bylo v rámci přípravy vzorků i měření pokračováno pouze se vzorky připravovanými při teplotě 60 °C, v časových intervalech 0,5 – 3 h. Vzorky se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 byly v sušárně při této teplotě ponechány v časovém intervalu 0,5 – 3 h a vzorky se superhydrofobním povlakem po leptání ZnCl_2 v intervalu 0,5 – 4 h.

Naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky a způsoby přípravy jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka č. 2 Výsledné hodnoty kontaktních úhlů pro vzorky se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 a ZnCl_2 a pro neupravenou AZ91

	AZ91	Sn, 60 °C				Zn, 60 °C				
Kon- taktní úhel θ [°]	Čas t [h]	Čas t [h]				Čas t [h]				
	-	0,5	1	2	3	0,5	1	2	3	4
Max	39	149	152,2	147,4	150,9	149,6	150,8	150,6	145,6	145,2
Min	31,3	142	141,2	140,9	140,7	142,7	140,9	140,4	135	133,8
Průměr	35,1	145,8	146,1	144,1	145,5	146	146,2	145,8	139,2	139,1

Jednotlivé vzorky byly měřeny opakovaně na různých místech. A to za účelem stanovení průměrné hodnoty kontaktního úhlu a zmapování homogenity povlaku. Během měření byly zaznamenány časté výkyvy v hodnotách úhlů. Tyto výkyvy se pohybovaly v rozmezí 8 – 10 °. Jistá část vzorku vykazovala výsoce hydrofobní až místy superhydrofobní vlastnosti, nicméně v jiné části vykazoval vzorek již nižší hydrofobní charakter. Z toho lze odvodit, že takto připravené povlaky nevykazují jednolitou a homogenní strukturu po celém povrchu vzorku

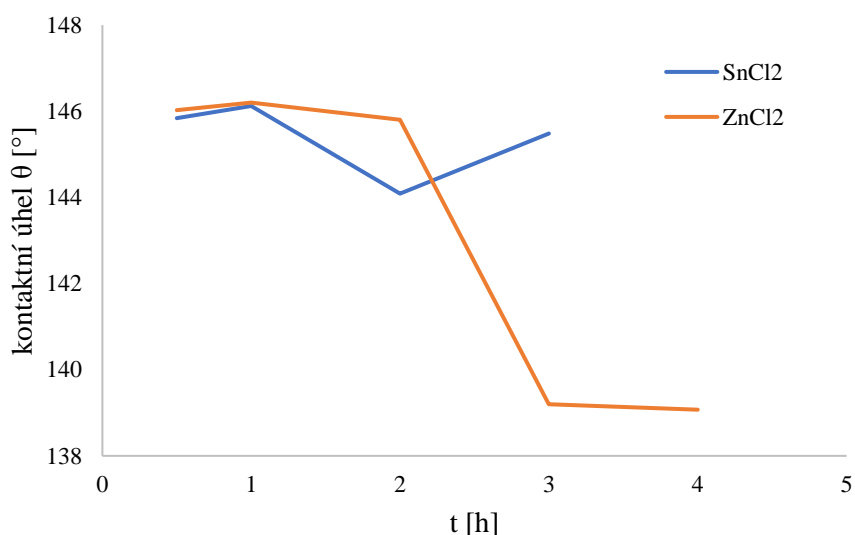
Z hodnot uvedených v tabulce č. 2 lze usoudit, že pro oba uvedené vzorky jsou nejvhodnější podmínky pro přípravu superhydrofobního povlaku teplota 60 °C a doba 1 h. Nejvyšších hodnot kontaktního úhlu bylo dosaženo u vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 , a to při ponechání vzorku v sušárně po dobu 1 h. Hodnota kontaktního úhlu byla 152,2 °. Nejvyšší dosažená hodnota u vzorku, jehož povlak byl vytvořen leptáním roztokem ZnCl_2 , byla 150,8°. Této hodnoty bylo opět dosaženo v časovém intervalu 1 h. Z těchto nejvyšších hodnot naměřených úhlů lze usoudit, že u obou vzorků bylo dosaženo superhydrofobního charakteru. Nicméně se jednalo o sporadické dosažení této hodnoty. Výsledné průměrné hodnoty kontaktních úhlů se pohybují v rozmezí 144 – 147°. Technikou měření kontaktního úhlu je často definován a vyhodnocen superhydrofobní charakter povrchu. Stejnou metodou vyhodnotili superhydrofobicitu She a spol. jimi připraveného CuO povlaku na slitině AZ91D. Výsledný kontaktní úhel tohoto povlaku byl $163,3 \pm 0,7$ °. [38]

Z uvedené tabulky lze také usoudit, že nejméně vhodné podmínky pro přípravu povlaku byly, když byl vzorek ponechán v sušárně po dobu 3 a 4 h. U vzorku ZnCl_2 došlo k poklesu průměrné hodnoty kontaktního úhlu.

Naměřený úhel skluzu těchto vzorků dosahoval hodnoty méně než 10° , což koresponduje s požadovanou hodnotou úhlu skluzu u povlaků vykazující superhydrofobní charakter. Na základě tohoto výsledku lze odvodit, že takto připravené povlaky vykazují vysoce hydrofobní charakter.

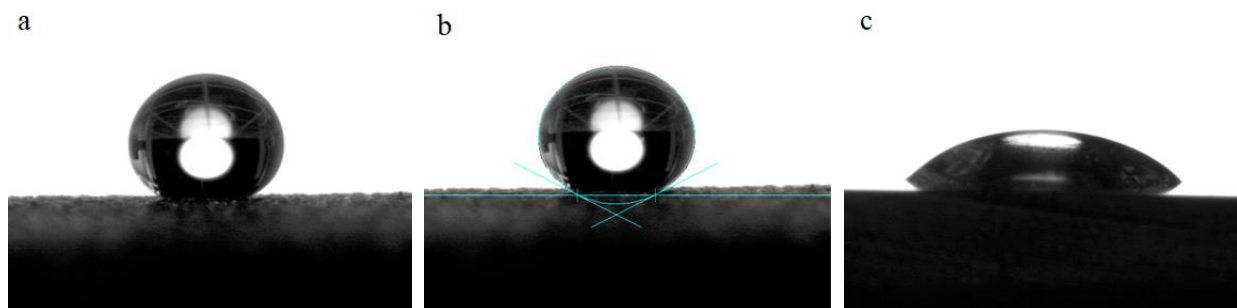
Měřená byla i výchozí slitina AZ91, jejíž hodnoty kontaktního úhlu jsou uvedeny v tabulce č. 2. Dle uvedených hodnot je průměrná hodnota kontaktního úhlu je $35,1^\circ$. Z toho lze usoudit, že povrchovou úpravou vzorků pomocí superhydrofobního povlaku došlo ke zlepšení jejich vysoce hydrofobních až superhydrofobních vlastností.

Následující obrázek č. 12 uvádí grafickou závislost vývoje hodnoty kontaktního úhlu vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 a ZnCl_2 na době uchování vzorku v sušárně při teplotě 60°C . Z tohoto grafu je možné odvodit, že kontaktní úhel nabývá nejvyšších hodnot při čase 1 h. Následně je možné s rostoucím časem pozorovat pokles hodnoty kontaktního úhlu, kdy u vzorku s povlakem po leptání ZnCl_2 je tento pokles výrazný.



Obrázek č. 12 Závislost vývoje hodnoty kontaktního úhlu vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 (modrá) a ZnCl_2 (oranžová) na době uchování vzorku v sušárně při teplotě 60°C .

Na obrázku č. 13 je vyobrazena kapka k měření kontaktního úhlu vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 . Na tomto obrázku je také možné porovnání výsledného smáčení povrchu tohoto vzorku se vzorkem povrchově neupravené AZ91. Na obrázku č. 14 je vyobrazení vysoce hydrofobního charakteru povrchu vzorku s povlakem po leptání SnCl_2 a hydrofilního charakteru povrchově neupravené slitiny AZ91. Z tohoto obrázku je možné zaznamenat, že neupravená slitina vykazuje vyšší smáčivost povrchu než povrchově upravená superhydrofobizací.



Obrázek č. 13 Kapka pro měření kontaktního vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 (a), výsledný kontaktní úhel tohoto vzorku $152,2^\circ$ (b) a povrchově neupravená slitina AZ91 (c).



Obrázek č. 14 Vyobrazení hydrofobního charakteru na vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 (vlevo) a hydrofilního charakteru slitiny AZ91 (vpravo).

Kontaktní úhel byl měřen i u vzorků, které byly povrchově upraveny pouze prvním krokem přípravy, a to leptáním v roztoku SnCl_2 a ZnCl_2 . Ve výsledku nebyl úhel na těchto vzorcích naměřen. Důvodem bylo, že při aplikaci destilované vody na vzorek nedošlo ani k vytvoření kapky na jeho povrchu, protože docházelo ke smáčení celého jeho povrchu v pórech. Z toho lze usoudit, že leptaný vzorek vykazoval hydrofilní charakter.

Stejně tak bylo prováděno měření úhlu i na vzorcích, které po vytažení se sušárny podstoupily sušící krok přípravy. Vzorek před sušícím krokem při předběžné zkoušce smáčivosti vykazoval hydrofobní charakter. Když byla tato předběžná zkouška provedena po provedení sušícího kroku, tak došlo k rapidnímu poklesu hydrofobních až superhydrofobních vlastností. Výsledný povrch vykazoval vysokou smáčivost a místy vykazoval až spíše hydrofilní charakter, namísto hydrofobního. Tento jev je možné vysvětlit opětovným rozpuštěním vzniklého stearátu během sušícího kroku, který následně rekrystalizoval a již nedosáhl původního superhydrofobního charakteru.

4.3 Potenciodynamická zkouška

V rámci potenciodynamické zkoušky byly porovnávány potenciodynamické křivky obou připravených superhydrofobních povlaků na slitině AZ91. Tyto křivky byly zároveň porovnány s křivkou pro čistý, povrchově neupravený, vzorek slitiny AZ91.

Nejdříve byl připraven 3,5 % roztok NaCl. Tento roztok byl použit jako medium v korozní cele. Připravený vzorek s povlakem byl z jedné strany obroušen brusným papírem SiC o zrnitosti 60 za účelem odstranění povlaku a zajištění tak jeho vodivosti při měření. Takto upravený vzorek byl přichycen do korozní komory, která byla zároveň naplněna připraveným roztokem NaCl. Po uchycení vzorku a naplnění komory byl ponechán vzorek 10 min bez měření, pro ustálení jeho korozního potenciálu. V průběhu tohoto ustálení byly zapojené jednotlivé elektrody.

Měření probíhalo katodickým i anodickým směrem v rozptylu ± 200 mV/s rychlostí kroku 1 mV/s. První měření probíhalo po dobu 60 min, kdy bylo zjištěno, že k ustálení potenciálu vzorku dochází již v prvních 30 min měření. Z tohoto důvodu bylo provedeno druhé měření, kde byla doba upravena na 30 min. Výsledné naměřené hodnoty korozní proudové hustoty a korozního potenciálu vzorku povrchově neupravené slitiny AZ91, vzorku AZ91 modifikovaného pomocí leptání ZnCl_2 a vzorku modifikovaného pomocí leptání SnCl_2 jsou uvedené v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3 Naměřené hodnoty i_{corr} a E_{corr} na potenciostatu jednotlivých vzorků

Vzorek	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	E_{corr} [mV]
AZ91	28,52	- 1 504,47
AZ91 + ZnCl_2	420,06	- 1 523,27
AZ91 + SnCl_2	161,83	- 1 520,01

Odolnost materiálu proti korozi (a tedy i rychlost koroze) materiálu lze odvodit na základě hodnot i_{corr} a E_{corr} naměřených potenciostatem. Čím vyšší hodnoty korozní proudová hustota nabývá, tím rychlejší je koroze. V případě korozního potenciálu lze odvodit, že čím kladnější hodnoty nabývá, tím vyšší odolnost proti korozi materiál vykazuje.

Z výše uvedených hodnot korozní proudové hustoty lze s největší pravděpodobností odvodit, že rychlost koroze u vzorku modifikovaného pomocí SnCl_2 bude probíhat značně pomaleji než v případě vzorku modifikovaného pomocí ZnCl_2 . I z hodnot korozního potenciálu obou vzorků je možné usoudit, že díky kladnější hodnotě tohoto potenciálu vykazuje vyšší odolnost proti korozi vzorek modifikovaný SnCl_2 .

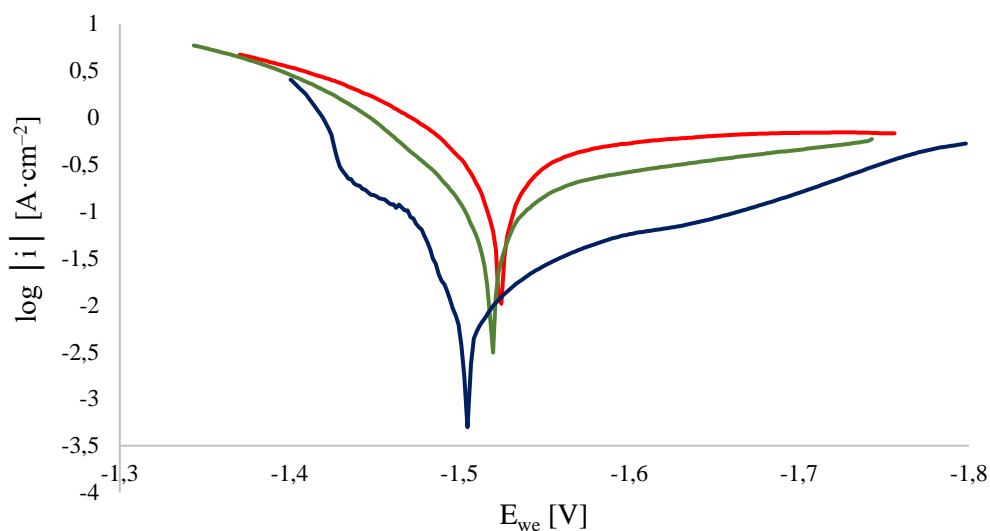
Při srovnání hodnot korozního potenciálu obou vzorků se vzorkem povrchově neupravené slitiny AZ91 je možné vyhodnotit, že neupravená slitina AZ91 vykazuje kladnější hodnotu tohoto potenciálu. A tudíž i vyšší korozní odolnost než vzorky upravené povlakem. Stejně tak byla u neupravené slitiny AZ91 naměřena nejnižší hodnota korozní proudové hustoty, z čehož lze odvodit, že vykazuje nejnižší korozní rychlost.

Komparace korozních vlastností povrchově neupraveného substrátu a substrátu s povrchovou modifikací pomocí potenciodynamických zkoušek bývá častým způsobem, jak stanovit zlepšení, případy zhoršení, korozní odolnosti připraveného povrchu. Touto metodou stanovili korozní odolnost Chu a spol. povrchově neupravené hoččkové slitiny AM60B a povrchově upravené slitiny pomocí superhydrofobního povlaku. Povlak byl na substrátu vytvořen elektrodpozicí Zn-Co z iontového roztoku cholin chloridu s následující povrchovou úpravou. Potenciodynamické měření probíhalo v roztoku 0,1 mol/l NaCl. Podle výsledných hodnot korozního potenciálu a korozní proudové hustoty bylo stanoveno, že vzorek s takto upraveným povrchem vykazuje kladnější hodnotu korozního potenciálu a nižší hodnotu korozní proudové hustoty než u vzorku povrchově neupraveného. Z toho lze usoudit, že povrchově upravený vzorek oproti neupravenému vykazuje lepší korozní odolnost. [11]

Ishizaki a spol. ve své studii povrchově modifikovali slitinu AZ31. Superhydrofobní povlak byl vytvořen pomocí vodného roztoku hexahydrátu dusičnanu ceritého a roztoku FAS a TTST (fluorovaný alkylsilan a tetrakis-(trimethylsiloxo) titan) za laboratorní teploty. Potenciodynamická zkouška byla v tomto případě měřena pomocí 5 hm.% NaCl. I v tomto případě měl povlakovaný vzorek nižší hodnotu korozní proudové hustoty než čistá slitina AZ31. Z tohoto výsledku je patrné, že povlakovaný vzorek má nižší korozní rychlost, a tudíž i vyšší korozní stabilitu. Stejně tak i hodnota korozního potenciálu povrchově upraveného vzorku byla výrazně kladnější než v případě neupravené slitiny. To potvrzuje, že povlak zvýšil korozní odolnost vzorku. [40]

Odlišné pozorování na připravených vzorcích v porovnání s literaturou může být vysvětleno nedostatečným pokrytím povrchu stearovou kyselinou a v důsledku naleptaného povrchu, kdy přednostně byla rozpouštěna α fáze slitiny AZ91.

Výsledně polarizační digramy jednotlivých vzorků jsou uvedeny na obrázku č. 15.



Obrázek č. 15 Polarizační diagramy superhydrofobního povlaku po leptání ZnCl_2 (červená křivka), po leptání SnCl_2 (zelená křivka) a povrchově neupravené slitiny AZ91 (modrá křivka).

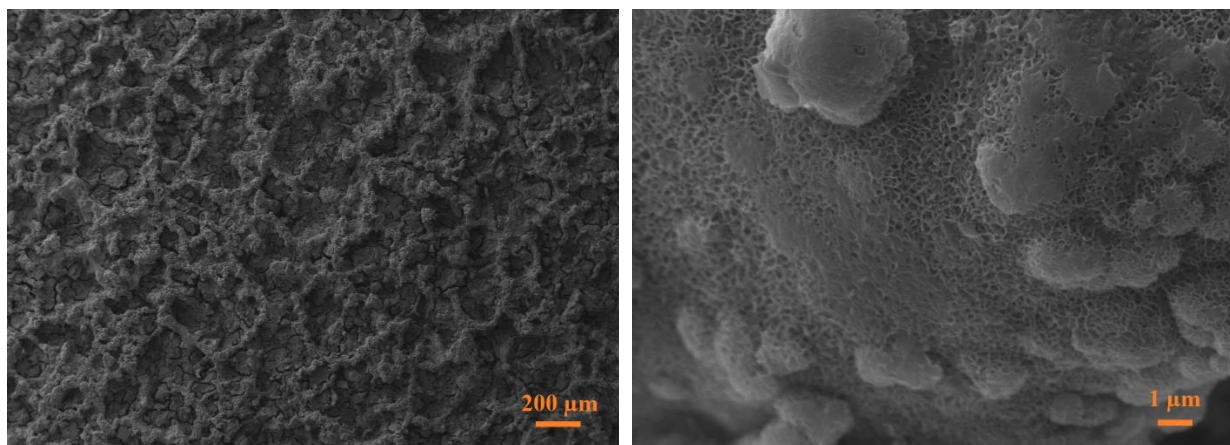
4.4 SEM a stanovení prvkového složení pomocí EDS

Struktura a morfologie jednotlivých vzorků byla pozorována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu SEM. Následně bylo na tomto zařízení vyhodnoceno i prvkové složení vzorků pomocí energiové disperzní spektroskopie (EDS). Zmapování zastoupení jednotlivých prvků na povrchu vzorku bylo provedeno na vzorcích se superhydrofobním povlakem po leptání ZnCl_2 a po leptání SnCl_2 a na vzorcích, jejichž povrch byl pouze naleptán roztokem chloridu ZnCl_2 a SnCl_2 .

4.4.1 SEM a prvkové složení vzorku leptaným roztokem SnCl_2

Na obrázku č. 16 je snímek vzorku, jehož povrch byl leptaný roztokem SnCl_2 . Povrch, vytvořený leptáním substrátu slitiny AZ91, by měl zajistit vhodnou morfologii pro následné vytvoření superhydrofobního povlaku navázáním kyseliny stearové z roztoku. Na tomto snímku je patrná kombinace mikro/nano struktury, která je základem pro následné vytvoření povlaku se superhydrofobním charakterem. Celkově tato povrchová struktura vykazuje hrbokatý povrch (β fáze slitiny AZ91). Mikrostruktura je na snímku patrná v podobě hrudkovitých výčnělků a nanostruktura v podobě jemných útvarů. Tato nanostruktura se vyskytuje v oblastech mimo výčnělky. K dosažení správné kombinace mikro/nano struktury, jež by zajišťovala vhodnou morfologii povrchu typickou pro superhydrofobní charakter, by bylo potřeba, aby se nanostruktura

v podobě útvarů vyskytovala i na výčnělcích. Ze snímku lze však usoudit, že hrudkovité části vzorku mají hladký povrch bez jakékoli doplňující nanostruktury. Absence nanostruktury po celé ploše vzorku, respektive uvedené uspořádání struktury vzorku, nemusí zcela jednoznačně zaručovat vhodné podmínky pro zajištění výsledného komplexního superhydrofobního charakteru povrchu na celém vzorku.



Obrázek č. 16 Snímek povrchu vzorku leptaného roztokem SnCl_2 pořízený na elektronovém rastrovacím mikroskopu (SEM).

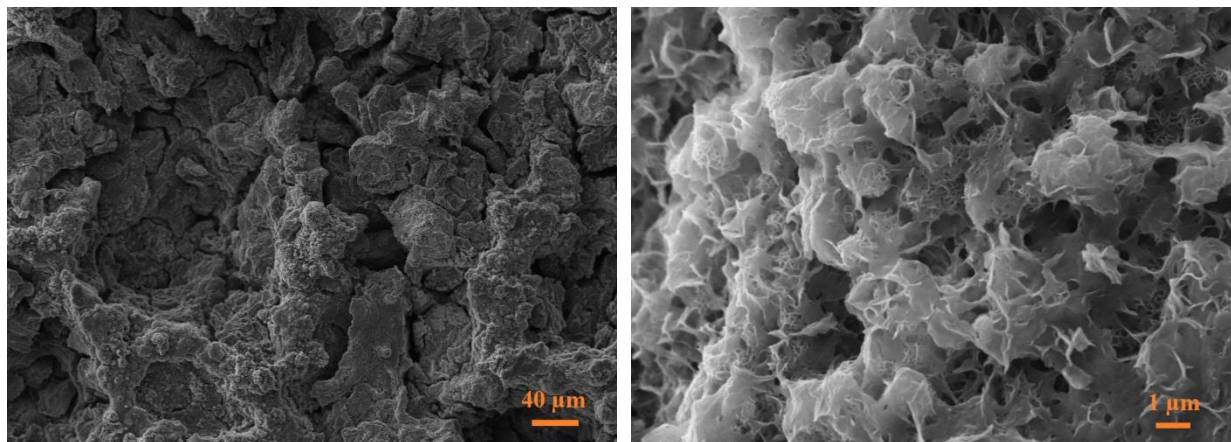
Výsledky prvkového složení tohoto vzorku jsou uvedeny v tabulce č. 4. Prvková analýza vzorku byla provedena na několika místech povrchu. Z výsledků této analýzy lze odvodit, že došlo k vysrážení jistého množství Sn na povrchu. Dále je zde vysoký obsah O (62,13 atm.%) a Mg (16,99 atm.%). Z těchto hodnot je možné usoudit, že na povrchu vzorku došlo během leptání k vytvoření ochranné vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Při měření mikro strukturních výběžků a nano strukturních útvarů bylo zjištěno, že u nich v rámci prvkového složení nedochází k výrazným rozdílům. V obou případech bylo stanoveno, že je zde složení, kde převažuje zastoupení O, dále Mg a v malých procentech Sn.

Tabulka č. 4 Prvkové složení povrchu vzorku leptaného roztokem SnCl_2

Prvek	C	O	Mg	Al	Cl	Sn
Obsah [at. %]	14,14	62,13	16,99	1,60	1,86	3,29

4.4.2 SEM a prvkové složení vzorku se superhydrofobním povrchem po leptání SnCl_2

Superhydrofobní povrch vzorku po leptání SnCl_2 byl připraven při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 h. Na obrázku č. 17 jsou vidět snímky morfologie tohoto povrchu. Z těchto snímků lze usoudit, že depozicí vzorku leptaného roztokem SnCl_2 v roztoku kyseliny stearové, došlo ke změně morfologie. Přítomná nanostruktura už na těchto snímcích, oproti snímkům leptaného vzoru, není tak patrná. Je tomu tak z důvodu, že zde na povrchu nejspíše došlo k navázání kyseliny stearové v podobě stearátu. Navázaná kyselina stearová tak na povrchu vzorku vytvořila jistý překryv. Přítomnost stearátu byla odvozena i na základě výsledků infračervené spektroskopie v kapitole 3.6.1, kde byly nalezeny absorpční pásy skupin (CH_2) , (CH_3) a (COO) . Opět je zde znatelná hrbolatá struktura. Při vyšším rozlišení je viditelné, že jsou zde zachované výčnělky mikrostruktury, nicméně nanostruktura v podobě útvarů, je zde zachovaná již v menším zastoupení.



Obrázek č. 17 Snímek superhydrofobního povrchu vzorku po leptání SnCl_2 pořízený na elektronovém rastrovacím mikroskopu (SEM).

I v rámci tohoto vzorku byla provedena prvková analýza, jejíž výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 5. Prvková analýza byla měřena v několika oblastech povrchu vzorku. Ve výsledku byl zaznamenán stejný trend jako u leptaného vzorku. V rámci prvkového složení byla stanovena průměrná hodnota zastoupení prvků. Největší zastoupení měly C (40,8 atm.%), O (37,7 atm.%) a Mg (14,12 atm.%). Opět je zde i poměrně malé množství Sn (3,61 atm.%). Díky vysoké procentuální hodnotě u O a Mg lze odvodit, že zde opět dochází k tvorbě ochranného povlaku v podobě $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dále je zde velmi malé množství Sn, které v kombinaci s přítomným C a O může poukazovat na přítomnost stearátu. Nicméně jeho zastoupení je poměrně nízké. Z toho lze odvodit, že se zde tvoří ochranný povlak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a poměrně menší množství stearátu. Na základě těchto výsledků lze usoudit, že v rámci tohoto vzorku nejspíše nedošlo k dobrému

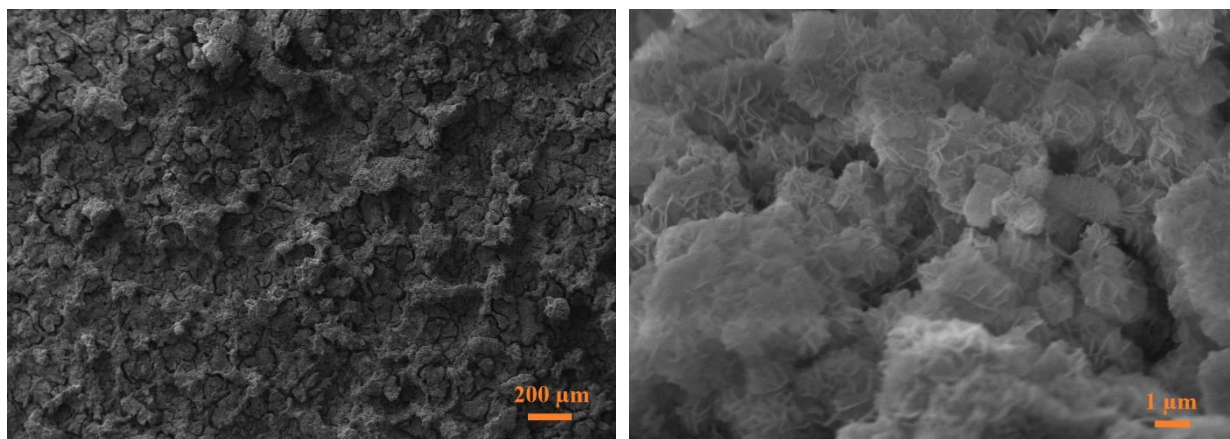
navázání kyseliny stearové na jeho povrchu. A díky nízkému obsahu stearátu nemusí na povrchu docházet k docílení plnohodnotných superhydrofobních vlastností.

Tabulka č. 5 Prvkové složení superhydrofobního povrchu po leptání SnCl_2

Prvek	C	O	Mg	Al	Cl	Sn
Obsah [at. %]	40,8	37,7	14,12	1,73	2,07	3,61

4.4.3 SEM a prvkové složení vzorku leptaným roztokem ZnCl_2

Na obrázku č. 18 je zobrazena povrchová struktura vzorku leptaného roztokem ZnCl_2 . Tato struktura je více hrudkovitá než v předcházejících případech. Vedle této hrudovité struktury jsou na snímku přítomny prolákliny. I zde je přítomná kombinace mikro/nano struktury. Mikrostruktura je zde v podobě hrudek (pravděpodobně β fáze slitiny AZ91) a nanostruktura je zde ve formě tyčinek na povrchu hrudek.



Obrázek č. 18 Snímek povrchu vzorku leptaného roztokem ZnCl_2 pořízený na elektronovém rastrovacím mikroskopu (SEM).

Podle prvkové analýzy, jejíž výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 6, lze sledovat obdobný průběh jako v případě vzorku, jež byl leptaný roztokem SnCl_2 . I v tomto případě je zde dominantní podíl prvků O (58,46 atm.%) a Mg (23,53 atm.%), což naznačuje, že zde nejspíše dochází k tvorbě ochranné vrstvy v podobě $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Prvkové složení bylo po celém povrchu jednotné a Zn se zde opět vyskytoval jen v nízkých procentech.

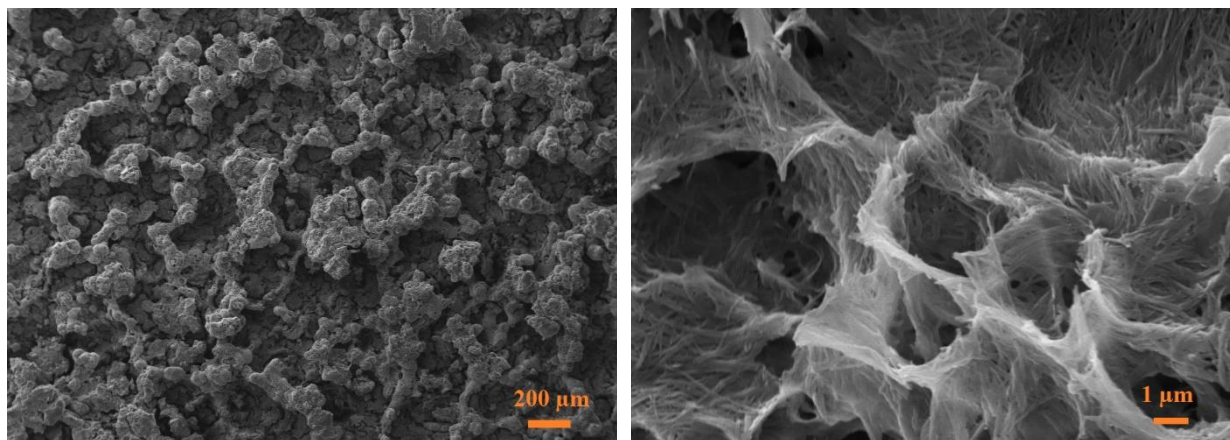
Tabulka č. 6 Prvkové složení povrchu vzorku leptaného roztokem ZnCl_2

Prvek	C	O	Mg	Al	Cl	Zn
Obsah [at. %]	10,26	58,46	23,53	2,09	2,84	2,57

4.4.4 SEM a prvkové složení vzorku se superhydrofobním povrchem po leptání ZnCl_2

Superhydrofobní povrch po leptání ZnCl_2 byl připraven při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$, po dobu 1 h. Na obrázku č. 19 je vidět, že zde zůstala výrazně hrudkovitá struktura po leptání vzorku roztokem ZnCl_2 . Dále je možné, dle vyobrazené struktury odvodit, že se s největší pravděpodobností i na tomto povrchu vytvořila vrstva stearátu, která překryla původní strukturu leptaného vzorku. Přítomnost stearátu na tomto vzorku byla podpořena i výsledky z infračervené spektroskopie v kapitole 3.6.1, kde byl nalezen absorpční pás pro skupiny (CH_2) , (CH_3) a oblast absorpčních pásů přisuzována karboxylátům.

Pomocí SEM analýzy povrchu vzorku odvodili strukturu povrchu slitiny AZ31 modifikované roztokem ZnCl_2 a kyselinou stearovou ve své studii i Zhang a spol. Dle výsledů této analýzy stanovili, že na povrchu vzorku byla zjištěna hustá pórovitá struktura s průměrem $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ a náhodou distribucí spojů mezi póry. V závěru tak získali drsnou mikro a nano povrchovou strukturu. [20]



Obrázek č. 19 Snímek superhydrofobního povrchu vzorku po leptání ZnCl_2 pořízený na elektronovém rastrovacím mikroskopu (SEM).

Výsledky prvkové analýzy tohoto povrchu jsou uvedeny v tabulce č. 7. Největší prvkové zastoupení měl v tomto případě C (86,97 atm.%). Opět je zde jisté zastoupení O a Mg a tudíž i zde se vyskytuje vrstva

Mg(OH)₂. Z přítomnosti prvků C, O a Zn je možné usoudit, že zde nejspíše dochází k navázání kyseliny stearové na povrchu a vzniku stearátu.

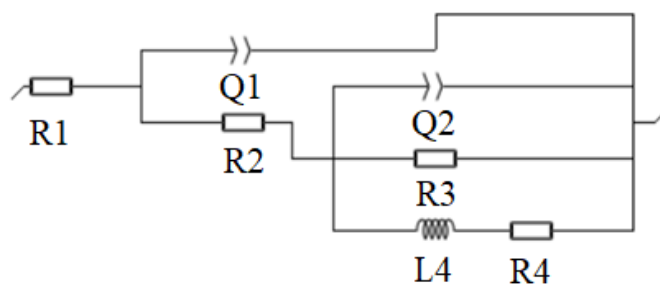
Tabulka č. 7 Prvkové složení superhydrofobního povrchu po leptání ZnCl₂

Prvek	C	O	Mg	Zn
Obsah [at. %]	86,97	8,45	1,55	2,60

4.5 Hodnocení korozní odolnosti – Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemické vlastnosti vzorků byly testovány pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie. Měření probíhalo v 3,5 % roztoku NaCl. Vzorky se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl₂ a ZnCl₂ a vzorek čisté slitiny AZ91 byly měřeny v časových intervalech 5 min, 1 h, 2 h, 8 h, 24 h, 48 h a 96 h. Naměřená data jsou prezentována ve formě Nyquistových křivek.

Nyquistovy křivky byly vyhodnoceny pomocí ekvivalentního elektrického obvodu (viz obrázek č. 20), který se skládal z odporu elektrolytu R_1 , odporu R_2 , který vystihuje fázové rozhraní vrstvy korozních produktů/superhydrofobního povlaku a elektrolytu, konstantní fázový posun Q_1 mezi korozním produktem/superhydrofobním povlakem a elektrolytem. Konstantní fázový posun Q_2 dvojné vrstvy a jeho odporem R_3 , indukce L_4 a jejím odporem R_4 . Indukce může souviset s adsorpcí/desorpcí iontů různých druhů (z roztoku, popřípadě materiálu) během koroze nebo bodovou korozí. [41], [42] Konstantní fázový posun představuje prvek, související s tvorbou elektrické dvojvrstvy. Díky vzniku dvojvrstvy dochází ke vzniku polarizačního odporu, v důsledku polarizace elektrody. Konstantní fázový posun Q_1 pak odpovídá rozhraní vrstvy korozních produktů nebo superhydrofobního povlaku a elektrolytu a Q_2 odpovídá rozhraní vzorku a elektrolytu. Frakční koeficient a vyjadřuje míru heterogenity povrchu. Nabývá hodnot od 0 do 1. Hodnota koeficientu rovna jedné odpovídá případu ideálního kapacitoru a povrch vzorku vykazuje vysokou homogenitu. Jeli hodnota koeficientu menší než jedna, tak se jedná o neideální kapacitor a čím nižší hodnoty nabývá, tím povrch vykazuje více heterogenní charakter. [42]



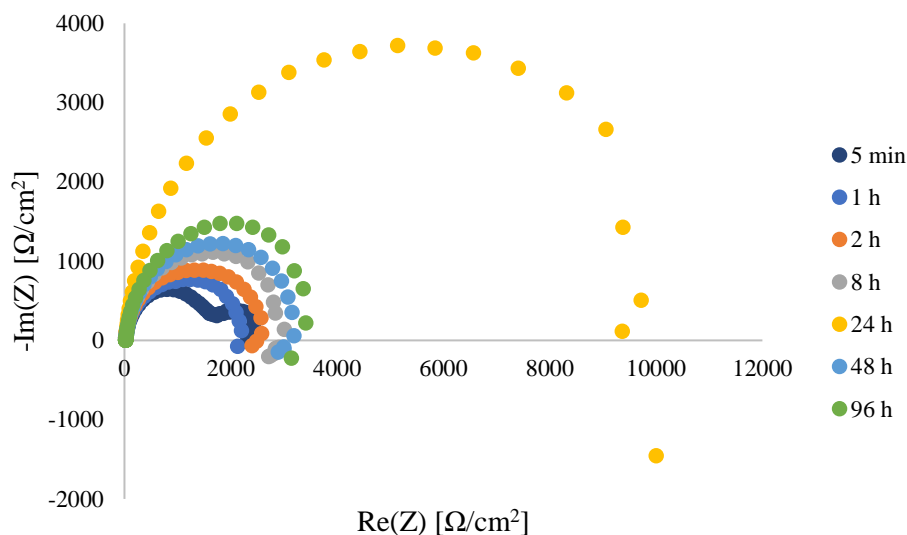
Obrázek č. 20 Schéma použitého obvodu při měření korozní odolnosti pomocí EIS pro všechny měřené vzorky.

4.5.1 Hodnocení korozní odolnosti slitiny AZ91

Na obrázku č. 21 jsou vyobrazeny Nyquistovy křivky povrchově neupravené slitiny AZ91. Z těchto křivek lze odvodit, že ke koroznímu napadení vzorku došlo hned na počátku měření. U vzorku docházelo k tvorbě korozních produktů, které se pravděpodobně skládaly z vnitřní vrstvy MgO a vnější vrstvy Mg(OH)_2 . V průběhu měření mohlo docházet k hydrataci vnitřní vrstvy MgO a tvorbě Mg(OH)_2 . Díky tomuto procesu docházelo k objemové expanzi, která vedla ke vzniku prasklin na vnější vrstvě Mg(OH)_2 , což následně vedlo k proniknutí elektrolytu do vzorku.

Vnější vrstva Mg(OH)_2 je neustále vystavována působení korozního prostředí v podobě elektrolytu. V případě elektrolytu obsahující chloridové ionty je tato vrstva nestabilní a dochází k jejímu rozpouštění za vzniku MgCl_2 .

Z Nyquistových křivek je možné usoudit, že v rozmezí 5 min – 24 h narůstala hodnota polarizačního odporu vlivem rostoucí tloušťky vrstvy Mg(OH)_2 . Následně došlo k perforaci této vrstvy a průniku elektrolytu do vzorku. Což se projevuje rapidním poklesem hodnoty polarizačního odporu mezi časem 24 – 48 h. V intervalu 48 – 96 h došlo opět k nárůstu polarizačního odporu vlivem tvorby nové vrstvy Mg(OH)_2 .



Obrázek č. 21 Nyquistovy křivky pro vzorek povrchově neupravené slitiny AZ91.

V tabulce č. 8 můžeme vidět dvě základní kapacitní smyčky, které jsou zvláště patrné při nižších časech. První kapacitní smyčka s hodnotami pro R_1 , Q_1 a a_1 a druhá kapacitní smyčka s hodnotami pro R_2 , Q_2 a a_2 .

Z naměřených hodnot je možné vyhodnotit, že hodnota frakčního koeficientu a_1 se po celou dobu měření pohybuje na obdobné hodnotě. Oproti tomu v případě frakčního koeficientu a_2 dochází k jeho poklesu a opětovnému nárůstu. Podle hodnoty a_2 při 2 h (0,572) a při 24 h (0,421) lze usoudit, že v obou těchto časech nastalo narušení ochranné vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$, jež zajišťovala homogenní charakter povrchu vzorku. Po narušení došlo k poklesu frakčního koeficientu v důsledku nárůstu heterogenního charakteru povrchu. Podle hodnot a_2 v případě 8 h (1) a 48 h (1) pravděpodobně došlo k obnovení vrstvy korozních produktů $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a tím i homogenity povrchu. Tento jev potvrzují i vypočítané hodnoty polarizačního odporu, u kterých došlo v časech 2 h a 24 h k jejich poklesu s následným opětovným nárůstem.

Tabulka č. 8 Elektrochemické charakteristiky korozního systému v čase pro vzorek povrchově neupravené AZ91

t [h]	R ₁ [Ω/cm ²]	Q ₁ [μF]	a ₁	R ₂ [Ω/cm ²]	Q ₂ [μF]	a ₂	R ₃ [Ω/cm ²]	L ₄ [H]	R ₄ [Ω/cm ²]	R _p [Ω/cm ²]
0,083	16,7	9,31	0,89	1604	752	0,93	15799	6,558	850,2	1604
1	20,55	6,13	0,94	1441	35,61	0,99	728,3	398,8	33,83	1441
2	21,55	5,41	0,96	1300	107,80	0,57	1971	586,7	1523	1300
8	21,06	6,28	0,94	2101	31,36	1	879	487,9	380,9	2101
24	26,78	4,816	0,97	1004	24,54	0,42	11945	13793	20,49	1004
48	24,1	8,14	0,96	2439	44,49	1	804,2	277,2	109,8	2439
96	27,74	8,216	0,94	2400	29,98	0,96	1151	226,2	7,346	2400

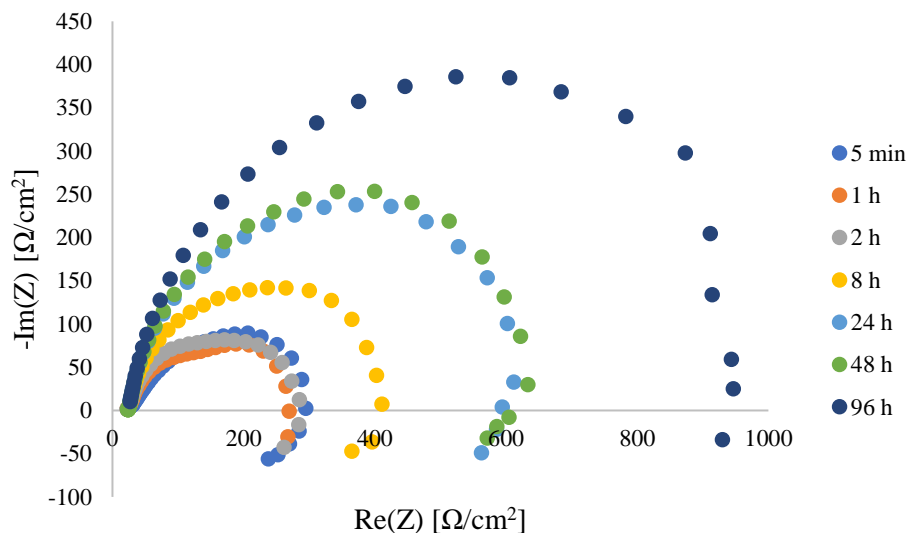
Tabulka č. 8 obsahuje vypočítané hodnoty polarizačního odporu pro jednotlivé časové intervaly podle rovnice (25).

$$R_p = R_2 + \frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} \quad (25)$$

4.5.2 Hodnocení korozní odolnosti vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl₂

Dle grafu znázorněném na obrázku č. 22 je možné vyhodnotit, že v první části měření, v intervalu 5 min - 2 h, nedocházelo k velkým změnám hodnoty polarizačního odporu, a tudíž ani k velkému nárůstu vrstvy korozních produktů. V další části měření, v intervalu 2 – 96 h, vidíme velký nárůst hodnoty polarizačního odporu, což souvisí s tvorbou a růstem vrstvy korozních produktů v podobě Mg(OH)₂.

Z tohoto grafu lze usoudit, že v průběhu celého měření docházelo k nárůstu a tvorbě vrstvy korozních produktů a nedošlo k jejímu výraznému popraskání, což by se projevilo rapidním poklesem hodnoty polarizačního odporu.



Obrázek č. 22 Nyquistovy křivky pro vzorek se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 .

V tabulce č. 9 můžeme vidět dvě základní kapacitní smyčky a veličiny, které jí charakterizují. Dle získaných hodnot pro a_1 je možné odvodit, že v průběhu měření docházelo k nárůstu z výchozí hodnoty 0,506 až na hodnotu 0,884. Z těchto výsledků lze odvodit, že během měření docházelo ke změně morfologie měřeného povrchu, která na začátku vykazovala více heterogenní charakter a v průběhu měření nabývala spíše na homogenní charakter. Z toho lze usoudit, že při měření docházelo k tvorbě $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který kompenzoval heterogenitu povrchu a zajistil tak jeho více homogenní charakter.

Vysoká počáteční heterogenita povrchu může být důvodem nízké konečné hodnoty polarizačního odporu. A tudíž také důvodem nízké korozní odolnosti vzorku.

Tabulka č. 9 Elektrochemické charakteristiky korozního systému v čase pro vzorek se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2

t [h]	R_1 [Ω/cm^2]	Q_1 [mF]	a_1	R_2 [Ω/cm^2]	Q_2 [mF]	a_2	R_3 [Ω/cm^2]	L_4 [H]	R_4 [Ω/cm^2]	R_p [Ω/cm^2]
0,083	22,29	0,33	0,51	31,92	0,02	0,76	428,1	31,2	184,8	31,9
1	24,95	0,09	0,83	132	1,23	0,61	203	20,08	3,185	132,3
2	25,17	0,07	0,88	120,5	3,18	0,33	1966	27,79	42,1	120,5
8	24,9	0,07	0,89	246,4	0,5	0,74	182,4	33,47	1,847	247
24	24,71	0,07	0,89	435,6	0,29	0,9	194,8	58,96	0,099	445,7
48	25,16	0,07	0,89	463,1	0,27	0,84	194,9	47,08	0,407	465,6
96	25,07	0,07	0,88	719,9	0,26	0,82	293,4	132,6	2,282	720,3

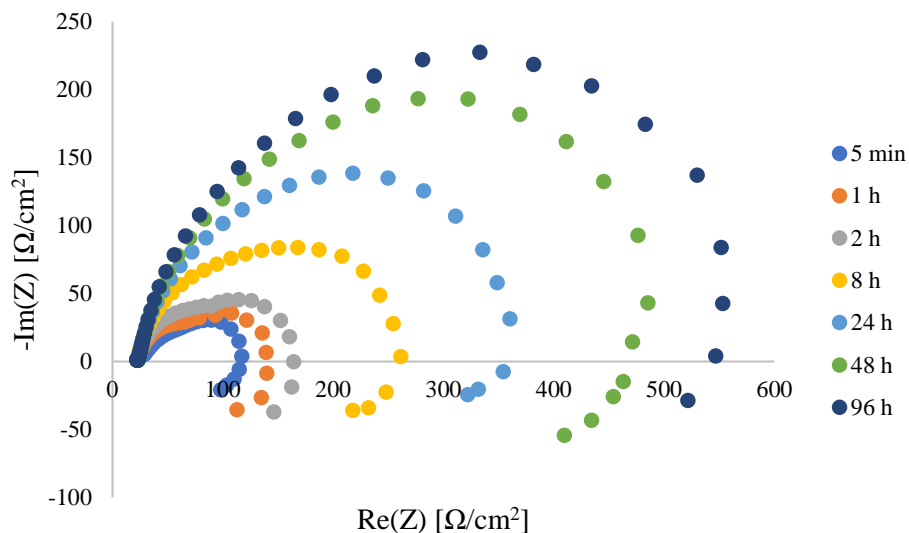
V tabulce č. 9 jsou uvedeny výsledné vypočítané hodnoty polarizačního odporu pro jednotlivé časové intervaly. Výpočet polarizačních odporů byl proveden podle rovnice 25.

Při porovnání hodnoty polarizačního odporu povrchově neupraveného vzorku slitiny AZ91 a vzorku s takto modifikovaným povrchem lze usoudit, že neupravený vzorek vykazuje vyšší hodnotu polarizačního odporu. Z tohoto výsledku lze odvodit, že neupravený substrát vykazuje vyšší korozní odolnost nežli vzorek povrchově upravený superhydrofobním povlakem. Tento nežádoucí jev mohl vzniknout v důsledku nezískání přesné morfologie povrchu na bázi kombinace mikro a nano struktury a také vysokou počáteční heterogenitou povrchu. Stejně tak mohlo dojít ke snížení korozní odolnosti díky nízkému a špatnému navázání kyseliny stearové na povrch vzorku leptaného roztokem SnCl_2 . A tudíž ke vzniku malého množství steáratu.

4.5.3 Hodnocení korozní odolnosti vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání ZnCl_2

Na Obrázku č. 23 jsou zobrazeny Nyquistovy křivky pro vzorek se superhydrofobním povlakem po leptání ZnCl_2 . Z tohoto grafu lze odvodit, že hodnota polarizačního odporu plynule narůstá v jednotlivých intervalech měření. To nejspíše znamená, že v průběhu měření docházelo k tvorbě a nárustu vrstvy korozních produktů v podobě $\text{Mg}(\text{OH})_2$. I v tomto případě, stejně jako u vzorku se superhydrofobním povlakem po

leptání SnCl_2 , nedocházelo k rapidnímu poklesu hodnoty polarizačního odporu. To poukazuje na fakt, že ani zde nejspíše v průběhu měření nedocházelo k výraznému popraskání vrstvy korozních produktů.



Obrázek č. 23 Nyquistovy křivky pro vzorek se superhydrofobním povlakem po leptání ZnCl_2 .

V tabulce č. 10 jsou uvedeny naměřené hodnoty z elektrochemické impedanční spektroskopie. Stejně jako v případě vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 je z tabulky patrný nárůst hodnoty frakčního koeficientu a_1 v průběhu měření. Tudiž i v tomto případě povrch vzorku vykazoval na počátku měření více heterogenní charakter, kdy v průběhu měření docházelo k tvorbě vrstvy korozních produktů $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a nárůstu homogenity povrchu.

Tabulka č. 10 Elektrochemické charakteristiky korozního systému v čase pro vzorek se superhydrofobním povlakem po leptání ZnCl_2

t [h]	R_1 [Ω/cm^2]	Q_1 [mF]	a_1	R_2 [Ω/cm^2]	Q_2 [mF]	a_2	R_3 [Ω/cm^2]	L_4 [H]	R_4 [Ω/cm^2]	R_p [Ω/cm^2]
0,083	26,11	0,22	0,74	51,53	0,67	0,79	56,51	3,74	0,031	83,5
1	23,88	0,06	1,00	39,72	1,49	0,68	107,6	18,97	2,621	40,1
2	23,2	0,08	0,95	40,03	3,94	0,37	826,4	18,98	28,19	40,1
8	22,95	0,11	0,9	143,5	0,55	0,88	106,5	24,4	2,896	143,9
24	21,15	0,18	0,8	156,5	0,02	0,85	227,2	90,68	0,688	158
48	23,66	0,11	0,88	291,2	0,58	0,56	296	73,01	80,11	291,2
96	24,5	0,1	0,91	290	0,23	0,76	312,4	157,3	151,1	290

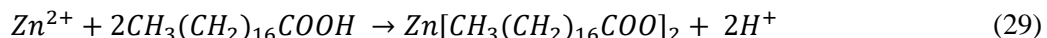
V tabulce č. 10 jsou uvedeny vypočítané hodnoty polarizačního odporu pro jednotlivé časové intervaly. I v tomto případě jsou hodnoty polarizačních odporů ve srovnání s hodnotami naměřenými u vzorku povrchově neupravené slitiny AZ91 značně nižší. Z toho lze odvodit, že vzorek se superhydrofobním povlakem po leptání ZnCl_2 vykazuje nižší korozní odolnost nežli vzorek čisté, neupravené slitiny. I zde může být důvodem tohoto výsledku, že během přípravy povrchu nebylo dosaženo požadované morfologie, jež by zajišťovala superhydrofobní charakter a korozní odolnost. Nižší korozní odolnost může být způsobena i díky tomu, že modifikovaný povrch vzorku vykazuje na počátku měření vyšší heterogenní charakter, oproti neupravené slitině AZ91. Stejně tak bylo i v tomto případě pomocí EDS analýzy stanoveno, že nedošlo k dostatečnému navázání kyseliny stearové na povrchu leptaného substrátu, a tak vzniku požadované vrstvy stearátu.

4.6 FTIR

4.6.1 FTIR vzorku se superhydrofobním povrchem po leptání SnCl₂ a ZnCl₂

Pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) byla stanovena přítomnost funkčních skupin specifických pro daný superhydrofobní povlak. Výsledné naměřené spektrum pro vzorek se superhydrofobním povlakem po leptání roztokem SnCl₂ a pro vzorek s povlakem po leptání ZnCl₂ je uvedeno na obrázku č. 24. Všechna naměřená spektra byla porovnána s knihovnou spekter. Jednotlivým maximum intenzivních absorpčních pásů FTIR spekter byly přiřazeny charakteristické funkční skupiny.

Ve spektru vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání roztokem SnCl₂ byl zaznamenán absorpční pás pro symetrickou valenční vibraci methylenové skupiny $\nu(\text{CH}_2)$ (2 846 cm⁻¹). Dále zde byl zaznamenán pás pro asymetrickou valenční vibraci methylenové skupiny $\nu(\text{CH}_2)$ (2 920 cm⁻¹). Jako další absorpční pás byla vyhodnocena asymetrická valenční vibrace methyl skupiny $\nu(\text{CH}_3)$ (2 962 cm⁻¹). Všechny tyto uvedené pásy potvrzují přítomnost stearátu CH₃(CH₂)₁₆COO⁻ na povrchu vzorku. Ve spektru je dále zaznamenán pás asymetrické valenční vibrace skupiny $\nu(\text{COO})$ (1 527 cm⁻¹) a pás symetrické valenční vibrace skupiny $\nu(\text{COO})$ (1 407 cm⁻¹). Z tohoto spektra lze odvodit, že oblast vlnočtů pohybující se okolo hodnoty 1 400 cm⁻¹ je možné připsat karboxylátům. Ze spektra je možné stanovit, že oblast vlnočtů 1 573 – 1 538 cm⁻¹ potvrzuje přítomnost asymetrických valenčních vibrací karboxylátu a oblast vlnočtů 1 454 – 1 407 cm⁻¹ potvrzuje přítomnost symetrické valenční vibrace karboxylátu. O čemž je možné opět říct, že potvrzuje přítomnost stearátu. Analogickým způsobem provedl analýzu chemického složení Zhang a spol. ve své studii na vzorku slitiny AZ31 modifikované pomocí roztoku ZnCl₂ a kyseliny stearové, kde byla přítomnost skupiny (COO⁻) potvrzena absorpčním pásem při hodnotě vlnočtu 1 540 cm⁻¹. Stejně tak Zhang a spol. popisují reakční mechanismus celého procesu, kdy je povrch slitiny AZ31 modifikován roztokem ZnCl₂ a kyseliny stearové. Tento reakční mechanismus je uveden v rovnicích (26 – 29). Během reakce dochází ke kombinaci Zn²⁺ a CH₃(CH₂)₁₆COO⁻ za vzniku stearátu zinečnatého (Zn[CH₃(CH₂)₁₆COO]₂). V průběhu reakce docházelo také k tvorbě Mg(OH)₂ a ZnO, což bylo v rámci studie potvrzeno metodou FTIR a XPS [20]



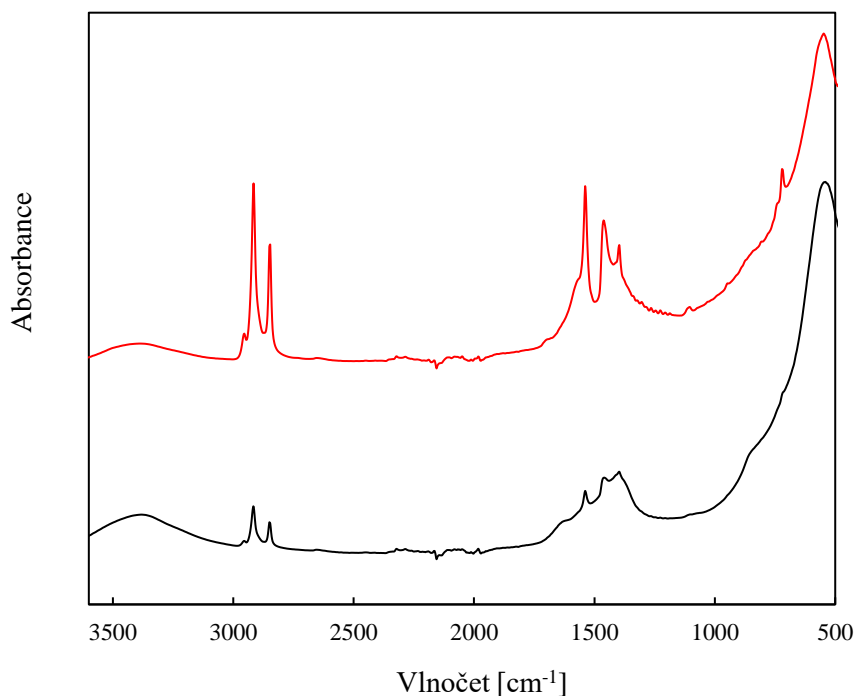
Ve spektru je také přítomný absorpční pás pro rovinnou deformační vibraci $\rho(\text{CH}_2)_n$, kdy n je větší než 4 (795 cm⁻¹). Z těchto výsledných pásů lze usoudit, že se na vzorku vyskytuje kyselina stearová pouze ve formě stearátu. V případě, že by se zde vyskytovala jako volná, nevázaná forma, musel by být ve spektru

přítomen absorpční pás s hodnotou v oblasti $1\,700\text{ cm}^{-1}$. Jako poslední pás byl vyhodnocen pás valenční vibrace $\nu(\text{OH})$ ($3\,343\text{ cm}^{-1}$). Přítomnost OH skupiny může být odvozena z karboxylové skupiny nebo případně může pocházet z hydroxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ani jednu z těchto variant však nelze na základě uvedených spekter potvrdit. Taktéž se může projevit tento pás přítomností vlhkosti.

Na základě uvedených spekter je ve složení povlaku s největší pravděpodobností potvrzena přítomnost stearátu. Nicméně přítomnost $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nelze na základě daných spekter jednoznačně prokázat, a to z důvodu absence charakteristického pásu pro sloučeninu $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Spektrum a absorpční pásy superhydrofobního povlaku po leptání roztokem ZnCl_2 byly z výše uvedeným spektrem i vyhodnocením pásů shodné. Opět zde byly vyhodnoceny pásy, které mohou potvrzovat přítomnost stearátu. A ani v tomto případě nebyl ve spektru nalezen charakteristický pás pro $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který by jednoznačně potvrdzoval jeho přítomnost.

Z obrázku č. 24 lze usoudit, že spektra pro vzorek se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 a po leptání ZnCl_2 jsou shodná. V případě vzorku s povlakem vytvořeným leptáním roztokem ZnCl_2 jsou jednotlivé absorpční pásy výraznější.



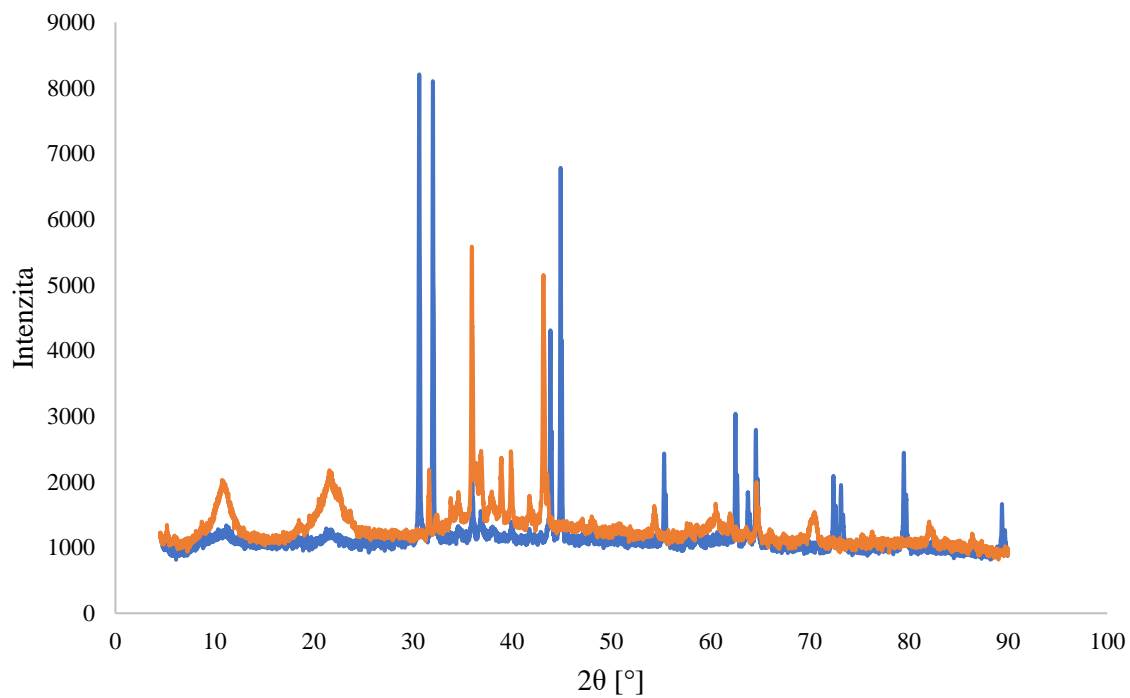
Obrázek č. 24 Infračervené spektrum vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání SnCl_2 (černě) a vzorku se superhydrofobním povlakem po leptání ZnCl_2 (červeně).

4.7 XRD

4.7.1 Rentgenová difrakční analýza superhydrofobního povlaku po leptání SnCl_2

Z hlediska fázového složení byla z práškového vzorku superhydrofobního povlaku po leptání SnCl_2 a povlaku po leptání ZnCl_2 provedena rentgenová difrakční analýza. Výsledný difraktogram obou uvedených vzorků je uveden na obrázku č. 25. V uvedeném diagramu z křivky pro vzorek po leptání SnCl_2 byly zaznamenány píky, jež je možné přiřadit vyloučenému Sn v elementární podobě. Tento elementární Sn mohl mít negativní dopad na korozní odolnost povlaku, jelikož mohlo docházet k vytvoření galvanického článku s hořčíkovým substrátem. Další píky potvrzují v malém množství krystalovou strukturu $\text{Mg}(\text{OH})_2$, což nejspíše souvisí s přirozenou ochranou Mg během koroze. Dále lze z diagramu zjistit, že v práškovém vzorku byl přítomen vyšší obsah intermetalické fáze $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, která je zde přítomna ze substrátu. Přítomnost této fáze může být způsobena tím, že procesem leptání u vzorku docházelo primárně k odstranění Mg fáze a zůstala zde β fáze. Tento fakt mohl způsobit nepříznivý dopad na průběh koroze a korozní odolnost daného vzorku. V diagramu byla zaznamenána přítomnost podkladového materiálu v podobě Mg a Zn pocházejícího z výchozího substrátu, slitiny AZ91. Na závěr je možné v diagramu zaznamenat dva píky při hodnotách 2θ (11° , 22°), které je možné připsat přítomnosti stearátu.

U vzorku superhydrofobního povlaku po leptání ZnCl_2 byly nalezeny analogické píky, stanovující stejné sloučeniny a prvky, jako je uvedeno u vzorku povlaku po leptání SnCl_2 . Avšak v tomto případě intenzivní ostré píky přísluší elementárními zinku, který se vyloučil během leptání. Další rozdíl, které křivky pro jednotlivé vzory vykazují, je ten, že píky přiřazené stearátu jsou u vzorku povlaku po leptání ZnCl_2 intenzivnější než pro vzorek povlaku po leptání SnCl_2 . Tento jev může být důsledkem nehomogenity povlaku, kdy byl daný práškový vzorek odebrán z oblasti vzorku, který obsahoval vyšší množství stearátu. Nicméně poloha píku určující stearát je u diagramů obou vzorků shodná, což může značit, že se jedná o stearát hořečnatý, a nikoliv stearát zinečnatý, resp. cínatý.



Obrázek č. 25 Difrakční záznam superhydrofobního povlaku po leptání SnCl_2 (modrá) a povlaku po leptání ZnCl_2 (oranžová).

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala vytvořením superhydrofobního povlaku na povrchu hořčíkové slitiny AZ91, který byl předtím upravený leptáním. Leptání povrchu slitiny AZ91 proběhlo v roztoku SnCl_2 a ZnCl_2 za podmínek, které vycházely z literární rešerše. Při leptání vzorku roztokem SnCl_2 došlo k vytvoření morfologie, která kombinovala mikro a nano strukturu. Nicméně však nedošlo k celistvému vytvoření nano struktury, která by pokrývala povrch jednotlivých mikro strukturních útvarů. Stejný závěr byl stanoven i u vzorku pouze leptaného roztokem ZnCl_2 . Po tomto kroku následovala (super)hydrofobizace leptaného povrchu jednotlivých vzorků v ethanolovém roztoku stearové kyseliny za různých podmínek (50 – 60 °C, 1 – 4 h). Jako optimální podmínky pro dosažení superhydrofobních povlaků byly zvoleny teplota 60 °C a čas 1 h. Bohužel superhydrofobní vlastnosti nebyly ve všech místech rovnoměrně distribuované, a proto se kontaktní úhel pohyboval pro oba vzorky spíše mírně pod 150 °. Nicméně, úhel skluzu byl prokazatelně nižší než 10 °. Povrchová analýza ukázala, že morfologie se u obou vzorků lišila po superhydrofobizaci.

Chemická analýza odhalila, že předúprava vzorků leptadly vedla k přednostnímu odstranění hořčíků (α fáze) v porovnání s β fází. Tato skutečnost byla ve shodě s pozorováním vyššího obsahu intermetalika $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ve spektru XRD. Současně se během leptání také na povrchu vylučoval cín (leptadlo SnCl_2) a zinek (leptadlo ZnCl_2). U superhydrofobizovaných vzorků byla jednoznačně prokázána přítomnost stearátu, který se nejspíše vázal k hořečnatým iontům. Nelze však zcela vyloučit případné interakce stearátu také se zinkem, resp. cínem. Pomocí XRD byla také prokázána přítomnost hydroxidu hořečnatého, třebaže v malém množství.

Elektrochemické testy v 3,5 % NaCl jednoznačně ukázaly, že proti očekávání došlo ke zhoršení korozních vlastností po superhydrofobizaci v porovnání se slitinou AZ91. Nižší korozní rychlost vykazoval vzorek připravený leptáním v SnCl_2 ve srovnání se vzorkem leptaným ZnCl_2 . Důvodem výrazného zhoršení koroze může být nízké pokrytí povrchu vzorku kyselinou stearovou, leptání povrchu, kdy nejspíše došlo k rozpuštění α fáze slitiny, a také vyloučením elementárních kovů zinku, resp. cínu. Výsledky získané elektrochemickou impedanční spektroskopií, jsou v podstatě ve shodě s pozorováním u PD.

EIS data ukazují, že u slitiny AZ91 v 3,5 % NaCl ke koroznímu napadení došlo již na začátku měření. Během měření pak opakovaně poklesla hodnota polarizačního odporu, v důsledku popraskání ochranné vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a průniku elektrolytu do vzorku. Následně docházelo k obnovení této ochranné vrstvy a k opětovnému růstu polarizačního odporu. U vzorku s povlakem po leptání SnCl_2 na začátku měření (5 min – 2 h) nedocházelo k velkým změnám hodnoty polarizačního odporu. V další části měření (2 – 96 h) docházelo k nárůstu polarizačního odporu, a tudíž k tvorbě a nárůstu vrstvy korozních produktů $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Stejně tak lze i z hodnoty frakčního koeficientu usoudit, že na počátku měření vykazoval povrch povlaku

spíše heterogenní charakter. V průběhu měření došlo k nárůstu jeho hodnoty, a tudíž i homogenního charakteru vzorku. Tento jev lze vysvětlit vznikající a rostoucí vrstvou korozních produktů $\text{Mg}(\text{OH})_2$. U vzorku s povlakem po leptání ZnCl_2 docházelo dle EIS dat k plynulému nárůstu hodnoty polarizačního odporu. Z tohoto výsledku lze odvodit, že během měření docházelo k tvorbě a růstu vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a nedocházelo k jejímu výraznějšímu popraskání. I v tomto případě vykazoval frakční koeficient stejný trend jako u vzorku s povlakem po leptání SnCl_2 . U obou vzorků povlaků byly naměřeny nižší hodnoty polarizačního odporu než u povrchově neupravené slitiny AZ91. Z toho lze usoudit, že povrchově upravené vzorky vykazují nižší korozní odolnost než čistá slitina AZ91. Důvodem tohoto výsledku mohou být důvody shodné s vyhodnocením PD, tudíž nedostatečné navázání kyseliny stearové na povrchu a leptání povrchu, kdy nejspíše došlo k rozpuštění α fáze slitiny. Důvodem také může být vznik elementárního kovu, zinku nebo cínu.

Za účele stanovení mechanických vlastností, respektive přilnavosti připravených povlaků k substrátu, byla provedena také mřížková zkouška. Vzorky se superhydrofobním povlakem po leptání roztokem SnCl_2 a roztokem ZnCl_2 byly dle normované klasifikační tabulky vyhodnocen stupněm 0. Tedy povlaky vykazují dobrou přilnavost i mechanické vlastnosti.

Zvolená metoda leptání v roztocích anorganických solí se ukazuje jako nevhodná pro superhydrofobizaci slitiny AZ91 za účelem zvýšení korozní odolnosti.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE. *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*. Německo: Springer, 2006. ISBN 10 3-540-20599-3.
- [2] MINDA, Josef. *Elektrochemické charakteristiky horčíkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická.
- [3] TKACZ, Jakub. *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku*. Brno, 2013. Disertační práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická.
- [4] BRASZCZYŃSKA-MALIK, Katarzyna N. Precipitates of γ -Mg₁₇Al₁₂ Phase in AZ91 Alloy. *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties* [online]. InTech, 2011, s. 20 [cit. 2019-04-15]. ISBN 978-953-307-520-4. Dostupné z: http://cdn.intechopen.com/pdfs/12741/InTech-Precipitates_of_gamma_mg17al12_phase_in_mg_al_alloys.pdf
- [5] ŠOMANOVÁ, P. *Kompletní charakterizace a porovnání systému lak/Ni-P/AZ91 a lak/AZ91*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 54 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Buchtík.
- [6] GNEDENKOV, S.V., V.S. EGORKIN, S.L. SINEBRYUKHOV, I.E. VYALIY, A.S. PASHININ, A.M. EMELYANENKO a L.B. BOINOVICH. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg–Mn–Ce magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2013, **232**, 240-246 [cit. 2020-11-09]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2013.05.020
- [7] HU, Henry, Xueyuan NIE a Yueyu MA. *Magnesium Alloys: Properties in Solid and Liquid States*. Canada: IntechOpen, 2014. ISBN 978-953-51-1728-5.
- [8] HORYNOVÁ, Miroslava. *Únavové charakteristiky hořčikové slitiny AZ31 po korozní degradaci*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství.
- [9] HLAVNIČKA, Jiří. *Hodnocení korozní odolnosti hořčikové slitiny AZ61*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství.
- [10] POŘICKÝ, Vladislav. *Hodnocení koroze u vybraných typů hořčikových slitin*. Brno, 2009. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství.
- [11] CHU, Qingwei, Jun LIANG a Jingcheng HAO. Facile fabrication of a robust super-hydrophobic surface on magnesium alloy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2014, **443**, 118-122 [cit. 2020-11-09]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2013.10.055
- [12] VAZIRINASAB, E., R. JAFARI a G. MOMEN. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2018, (341), 40-56 [cit. 2020-10-29]. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.053

- [13] ZHANG, Fazhi, Lili ZHAO, Hongyun CHEN, Sailong XU, David G. EVANS a Xue DUAN. Corrosion Resistance of Superhydrophobic Layered Double Hydroxide Films on Aluminum. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2008, **47**(13), 2466-2469 [cit. 2020-11-08]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200704694
- [14] ZHANG, Mingqian, Shile FENG, Lei WANG a Yongmei ZHENG. Lotus effect in wetting and self-cleaning. *Biotechnology* [online]. 2016, **5**, 31-43 [cit. 2020-10-30]. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotech.2015.08.002
- [15] SZCZEPANSKI, Caroline R., Frédéric GUITTARD a Thierry DARMANIN. Recent advances in the study and design of parahydrophobic surfaces: From natural examples to synthetic approaches. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2017, **241**, 37-61 [cit. 2020-10-30]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2017.01.002
- [16] BARATI DARBAND, Gh., M. ALIOFKHAZRAEI, S. KHORSAND, S. SOKHANVAR a A. KABOLI. Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2020, **13**(1), 1763-1802 [cit. 2020-11-14]. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2018.01.013
- [17] MEULER, Adam J., J. David SMITH, Kripa K. VARANASI, Joseph M. MABRY, Gareth H. MCKINLEY a Robert E. COHEN. *Relationships between Water Wettability and Ice Adhesion* [online]. 2010, **2**(11), 3100-3110 [cit. 2020-11-18]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am1006035
- [18] XU, Fugang, Yue ZHANG, Yujing SUN, Yan SHI, Zhiwei WEN a Zhuang LI. Silver Nanoparticles Coated Zinc Oxide Nanorods Array as Superhydrophobic Substrate for the Amplified SERS Effect. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2011, **115**(20), 9977-9983 [cit. 2020-11-18]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp201897j
- [19] LI, Xue-Mei, David REINHOUDT a Mercedes CREGO-CALAMA. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews* [online]. 2007, **36**(8) [cit. 2020-11-11]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/b602486f
- [20] ZHANG, Xiankun, Jun SHEN, Dan HU, Bin DUAN a Chunmin WANG. A rapid approach to manufacture superhydrophobic coating on magnesium alloy by one-step method. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2018, **334**, 90-97 [cit. 2020-11-07]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.029
- [21] ZHANG, Yong-Lai, Hong XIA, Eunkyong KIM a Hong-Bo SUN. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties. *Soft Matter* [online]. 2012, **8**(44) [cit. 2020-11-08]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/c2sm26517f

- [22] ZHANG, Dawei, Luntao WANG, Hongchang QIAN a Xiaogang LI. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2016, **13**(1), 11-29 [cit. 2020-11-08]. ISSN 1547-0091. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-015-9744-6
- [23] WANG, Nan a Dangsheng XIONG. Superhydrophobic membranes on metal substrate and their corrosion protection in different corrosive media. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **305**, 603-608 [cit. 2020-11-08]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.142
- [24] YAO, Wenhui, Wu LIANG, Guangsheng HUANG, Bin JIANG, Andrej ATRENS a Fusheng PAN. *Superhydrophobic coatings for corrosion protection of magnesium alloys* [online]. 2020, **52**, 100-118 [cit. 2020-11-11]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2020.02.055
- [25] SIMANDL, Mirek. *Určení nesymetrie kontaktního úhlu u různě hydrofobních povrchů*. Brno, 2017. Bakalářská práce. Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství.
- [26] YEGANEH, M. a N. MOHAMMADI. Superhydrophobic surface of Mg alloys: A review. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2018, **6**(1), 59-70 [cit. 2021-02-09]. ISSN 22139567. Dostupné z: doi:10.1016/j.jma.2018.02.001
- [27] ZHANG, Dawei, Luntao WANG, Hongchang QIAN a Xiaogang LI. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2016, **13**(1), 11-29 [cit. 2021-02-09]. ISSN 1547-0091. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-015-9744-6
- [28] HOODA, Amrita, M.S. GOYAT, Jitendra Kumar PANDEY, Adesh KUMAR a Rajeev GUPTA. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2020, **142** [cit. 2021-02-09]. ISSN 03009440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105557
- [29] WEI, Dongsong, Jinguo WANG, Yan LIU, Dawei WANG, Shuyi LI a Huiyuan WANG. Controllable superhydrophobic surfaces with tunable adhesion on Mg alloys by a simple etching method and its corrosion inhibition performance. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2021, **404** [cit. 2021-02-09]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.126444
- [30] IJAOLA, Ahmed Olanrewaju, Peter Kayode FARAYIBI a Eylem ASMATULU. Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* [online]. 2020, **83** [cit. 2021-02-11]. ISSN 18755100. Dostupné z: doi:10.1016/j.jngse.2020.103544
- [31] RAN, Minrui, Wenyue ZHENG a Huimin WANG. Fabrication of superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review. *Materials Science and Technology* [online]. 2019, **35**(3), 313-326 [cit. 2021-02-11]. ISSN 0267-0836. Dostupné z: doi:10.1080/02670836.2018.1560985

- [32] SONG, Jinlong, Yao LU, Shuai HUANG, Xin LIU, Libo WU a Wenji XU. A simple immersion approach for fabricating superhydrophobic Mg alloy surfaces. *Applied Surface Science* [online]. 2013, **266**, 445-450 [cit. 2021-04-11]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2012.12.063
- [33] WANG, Haiyang, Yinghui WEI, Miaomiao LIANG, Lifeng HOU, Yonggang LI a Chunli GUO. Fabrication of stable and corrosion-resisted super-hydrophobic film on Mg alloy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2016, **509**, 351-358 [cit. 2021-04-11]. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2016.09.027
- [34] YIN, Bo, Liang FANG, Jia HU, An-Qiong TANG, Wen-Hou WEI a Jiang HE. Preparation and properties of super-hydrophobic coating on magnesium alloy. *Applied Surface Science* [online]. 2010, **257**(5), 1666-1671 [cit. 2021-04-12]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2010.08.119
- [35] XIE, Jiao, Jia HU, Liang FANG, Xiaoling LIAO, Ruolin DU, Fang WU a Liang WU. Facile fabrication and biological properties of super-hydrophobic coating on magnesium alloy used as potential implant materials. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2020, 384 [cit. 2021-4-30]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2019.125223
- [36] ZHAO, Lin, Qi LIU, Rui GAO, Jun WANG, Wanlu YANG a Lianhe LIU. One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance. *Corrosion Science* [online]. 2014, **80**(5), 177-183 [cit. 2021-04-12]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2013.11.026
- [37] XUN, Xiaowei, Yizao WAN, Quanchao ZHANG, Deqiang GAN, Jian HU, Honglin LUO a Liang WU. Low adhesion superhydrophobic AZ31B magnesium alloy surface with corrosion resistant and anti-bioadhesion properties. *Applied Surface Science* [online]. 2020, 505 [cit. 2021-4-30]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2019.144566
- [38] SHE, Zuxin, Qing LI, Zhongwei WANG, Longqin LI, Funan CHEN a Juncen ZHOU. Novel Method for Controllable Fabrication of a Superhydrophobic CuO Surface on AZ91D Magnesium Alloy [online]. 2012, 4(8), 4348-4356 [cit. 2021-5-1]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/am3009949
- [39] SHE, Zuxin, Qing LI, Zhongwei WANG, Longqin LI, Funan CHEN a Juncen ZHOU. Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2013, 228, 415-424 [cit. 2021-5-1]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2013.05.017
- [40] ISHIZAKI, Takahiro, Yoshitake MASUDA a Michiru SAKAMOTO. Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution. *Langmuir* [online]. 2011, 27(8), 4780-4788 [cit. 2021-5-3]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la2002783

[41] SLOUKOVÁ, Karolína. HODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH CHARAKTERISTIK TVÁŘENÝCH HOŘČÍKOVÝCH SLITIN TYPU MG-AL-ZN. Brno, 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická.

[42] MINDA, Jozef. ELEKTROCHEMICKÉ CHARAKTERISTIKY HORČÍKOVÝCH SLITIN AZ31 A AZ61 V HANKOVÝCH ROZTOCÍCH. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta chemická.

7 SEZNAM SYMBOLŮ

AZ91	hořčíková slitina o obsahu 9 % hliník a 1 % zinek
AZ61	hořčíková slitina o obsahu 6 % hliník a 1 % zinek
AZ31	hořčíková slitina o obsahu 3 % hliník a 1 % zinek
AZ91D	hořčíková slitina AZ91 se zvýšeným obsahem Mn (okolo 1 hm.%)
ASTM	Americká společnost pro testování materiálů (American Society for Testing and Materials)
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
SEM	Elektronový rastrovací mikroskop
EDS	Energiově disperzní analyzátor
XRD	Rentgenová difrakční analýza
GDOES	Optický emisní spektrometr s doutnavým výbojem
HCP	hexagonální těsně uspořádaná mřížka (hexagonal close packed)